

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

René ESCOURROU

Ingénieur Chimiste.

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LA METHYLHEPTÉNONE NATURELLE.  
ALCOOLS, DIÈNES, ET CYCLOGERANIOLÈNES DÉRIVÉS.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

*Soutenues en Juillet 1922, devant la Commission d'examen*

MM. GRIGNARD . . . *Président.*  
LOCQUIN . . . *Examineurs.*  
JOB . . . . .

LYON

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY

IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1922



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

René ESCOURROU

Ingénieur Chimiste.

1<sup>re</sup> THÈSE. — RECHERCHES SUR LA METHYLHEPTÉNONE NATURELLE.  
ALCOOLS, DIÈNES, ET CYCLOGERANIOLÈNES DÉRIVÉS.

2<sup>e</sup> THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

*Soutenues en Juillet 1922, devant la Commission d'examen*

|                  |                    |
|------------------|--------------------|
| MM. GRIGNARD . . | <i>Président.</i>  |
| LOCQUIN . . .    | <i>Examineurs.</i> |
| JOB . . . . .    |                    |



LYON

SOCIÉTÉ ANONYME DE L'IMPRIMERIE A. REY

IMPRIMEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

1922

# UNIVERSITÉ DE LYON. — FACULTÉ DES SCIENCES

## Doyen

M. DEPÉRET, \*, I. ☉, ✱.

## Assesseur

M. KOEHLER, \*, I. ☉, ✱.

## Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, I. ☉. — BARBIER, O. \*, I. ☉, ✱.

DUBOIS, \*, I. ☉, ✱. — VIGNON, \*, I. ☉.

## Professeurs

MM. GOUY, \*, I. ☉ . . . . . *Physique.*  
GÉRARD, \* O, I. ☉, ✱ . . . . . *Botanique.*  
DEPÉRET, \*, I. ☉, ✱ . . . . . *Géologie.*  
KOEHLER, \*, I. ☉, ✱ . . . . . *Zoologie.*  
OFFRET, \*, I. ☉, ✱ . . . . . *Minéralogie théorique et appliquée.*  
GRIGNARD, \* O, I. ☉, ✱, P. N. *Chimie organique.*  
LE VAVASSEUR, I. ☉ . . . . . *Calcul différentiel et intégral.*  
DULAC, \*, I. ☉ . . . . . *Mathématiques pures.*  
MASCART, I. ☉, ✱ . . . . . *Astronomie physique.*  
SIRE, A. ☉ . . . . . *Mathématiques appliquées.*  
COUVREUR, I. ☉ . . . . . *Physiologie générale et comparée.*  
MEUNIER, \*, I. ☉ . . . . . *Chimie industrielle.*  
COUTURIER, I. ☉, ✱ . . . . . *Chimie agricole.*

## Professeurs sans chaire

MM. VAUTIER, I. ☉. . . . . *Physique.*  
VANEY, I. ☉. . . . . *Zoologie.*  
RIGOLLOT, \*, I. ☉ . . . . . *Physique industrielle.*

## Chargés de cours complémentaires et Maîtres de conférences

MM. RAY, I. ☉. . . . . *Botanique.*  
THOVERT, \*, I. ☉, ✱ . . . . . *Physique.*  
LOCQUIN, I. ☉ . . . . . *Chimie générale.*  
JOB . . . . . *Chimie physique.*  
BONNET, I. ☉ . . . . . *Zoologie appliquée et Zootechnie,*  
ROMAN, I. ☉ . . . . . *Géologie agricole.*  
CHIFFLOT, I. ☉, ✱ . . . . . *Botanique.*  
WIERNBERGER, \*, A. ☉ . . . . . *Mathématiques générales.*  
MAYET, \*, I. ☉ . . . . . *Anthropologie.*  
GUILLIERMOND, I. ☉ . . . . . *Botanique agricole.*  
PELOSSE, A. ☉. . . . . *Sériciculture.*  
CLÉMENT, I. ☉, ✱ . . . . . *Physiologie*  
DONCIEUX, I. ☉ . . . . . *P. C. N. supérieur.*

## Secrétaire

M. CLÈRE, I. ☉.

A MONSIEUR VICTOR GRIGNARD

Correspondant de l'Institut,  
Professeur à la Faculté des Sciences,  
Directeur de l'Ecole de Chimie industrielle.

*Hommage de respectueuse reconnaissance.*

A MES PARENTS

*Reconnaissance et affection.*

# RECHERCHES

## SUR LA

# MÉTHYLHEPTÉNONE NATURELLE

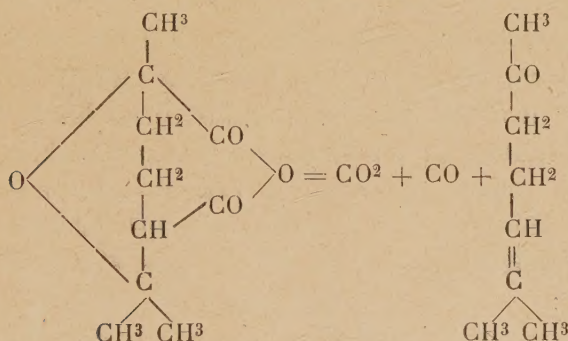
ALCOOLS, DIÈNES, ET CYCLOGÉRANIOLÈNES DÉRIVÉS

---

## INTRODUCTION

---

La méthylhepténone naturelle, connue depuis longtemps déjà, a été l'objet de nombreux travaux, car elle constitue souvent un terme intermédiaire sur lequel on croyait pouvoir s'arrêter solidement lorsqu'on dégradait des corps odorants terpéniques en vue de déterminer leur constitution. C'est en 1890 que Wallach <sup>(1)</sup> l'obtint, pour la première fois, dans la distillation sèche de l'anhydride cinéolique :



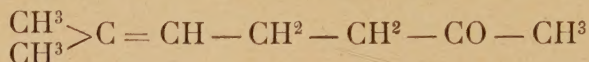
Peu après, Tiemann et Semmler <sup>(2)</sup> constatèrent sa formation dans l'oxydation du géraniol et du lémonal par le mélange sulfo-

<sup>(1)</sup> *Liebigs Annalen* (1890), 258, 333.

<sup>(2)</sup> *Berichte* (1893), 26, 2718.

chromique. Barbier et Bouveault la retirèrent ensuite de l'essence de lémongrass<sup>(1)</sup> et de l'essence de linaloé<sup>(2)</sup>.

L'étude de sa constitution a donné lieu aux controverses les plus vives; on lui a attribué l'enchaînement atomique suivant :

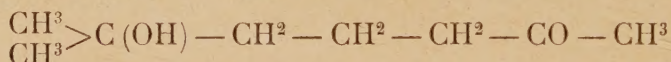


et sa synthèse semblait en démontrer l'exactitude. Barbier et Bouveault<sup>(3)</sup> la réalisèrent par action du dérivé sodé de l'acétyl acétone sur le dibromure d'amylène :



Ce produit, chauffé avec de la soude concentrée, perd de l'acide acétique et une molécule d'hydracide et se transforme en méthylepténone identique à la cétone de Wallach.

Verley<sup>(4)</sup> en fit une nouvelle synthèse par action de l'acétone et du zinc sur l'iodure de l'alcool acétyl propylique. Au bout de plusieurs mois de contact, il isola l'alcool tertiaire :



qui, à la distillation, perd de l'eau, se transforme en un oxyde incomplet isomère de la cétone à laquelle on repasse par action successive de l'acide iodhydrique et de la soude.

Sa constitution paraissait donc solidement établie, mais tout récemment, en 1919, Verley<sup>(5)</sup> mit en doute la place de la liaison éthylénique, et la formule de la méthylhepténone naturelle ne semble pas encore devoir être écrite d'une façon définitive :

En hydrolysant du citral  $\alpha$ , avec une lessive de soude très

(1) *C. R.* (1894), 118, 983.

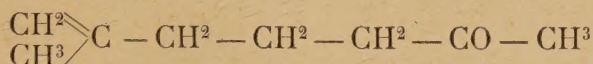
(2) *J. Parf. française* (1913) et *C. R.* (1895), 121, 168.

(3) *C. R.* (1896), 122, 1422.

(4) *Bull. Soc. Chim.* (1897), 17, 175.

(5) *Bull. Soc. Chim.* (1919), 25, 68.

diluée à 1 0/0, Verley a pu préparer une méthylhepténone répondant à la formule :



Mais, en faveur de cette constitution, il signale seulement le fait que l'oxydation chromique du glycol correspondant ne lui a donné que des traces d'acétone.

Nous avons montré, M. Grignard et moi, l'existence de cette  $\alpha$ -méthylhepténone; comme elle paraissait très sensible à l'action des agents acides ou alcalins, nous l'avons recherchée dans le produit naturel, séparé de l'essence de lémongrass par simple distillation fractionnée.

Comme nous avons étudié l'action des magnésiens sur la méthylhepténone naturelle, il convient de signaler ce qui a déjà été fait dans cet ordre d'idées :

En 1898, M. Barbier<sup>(1)</sup>, en condensant la méthylhepténone naturelle avec l'iodure de méthyle en présence du magnésium, obtint le diméthylhepténol. Puis, en 1900, M. Grignard<sup>(2)</sup>, faisant agir un mélange de méthylhepténone et de bromure d'allyle sur le zinc, prépara l'homolinalol.

Quelques années plus tard, les Farbenfabriken d'Elberfeld prenaient des brevets<sup>(3)</sup> sur l'action des divers organo-magnésiens sur le citral. En raison de son étroite connexité avec le citral, il nous a paru intéressant de poursuivre ces recherches sur la méthylhepténone naturelle. Nous avons fait réagir sur cette cétone les magnésiens de l'iodure de méthyle, des bromures d'éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isoamyle, phényle et du chlorure de benzyle. L'introduction du radical méthyl avait déjà été réalisée par Barbier, et l'alcool éthylé avait été préparé par Enklaar<sup>(4)</sup>, en vue de démontrer la formule du linalol. Tout récemment, alors que nous avons déjà obtenu

(1) *C. R.* (1899), 128, 110.

(2) Thèse doctorat, Lyon (1901).

(3) *D. R. P.*, N 155.120, Bayer u. Cie.

(4) *Rec. trav. chim. Pays-Bas* (1908), 415.

tous ces alcools, Helferich et Gehrke <sup>(1)</sup> préparaient à peu près à la même époque les dérivés propylés, phénylés et benzylés, mais poursuivaient leurs recherches dans une voie différente : la préparation de  $\gamma$ -hydroxyaldéhydes avec un hydroxyle tertiaire.

Nous avons appliqué à ces méthylhepténols la méthode d'hydrogénation catalytique au noir de platine; elle nous a conduit à des alcools tertiaires saturés, pour la plupart encore inconnus. Parallèlement, nous avons tenté leur hydrogénation catalytique sur de la ponce nickelée, mais en opérant dans le vide.

Nous avons déshydraté sur l'acide métaphosphorique les alcools tertiaires éthyléniques, ainsi que les alcools saturés correspondants : nous avons toujours obtenu, dans le premier cas, des hydrocarbures diéthyléniques et monoéthyléniques dans le second.

De plus, le caractère incomplet des corps préparés devait nous permettre de tenter leur fermeture cyclique et de remonter ainsi au voisinage immédiat des cyclocitrals. Nous avons réalisé la cyclisation avec l'acide oxalique anhydre, ou bien avec l'acide ortho phosphorique, et nous avons préparé toute une série de cyclogéraniolènes substitués.

La cyclisation du diméthylhepténol avait déjà été réalisée par Harries et Weil <sup>(2)</sup>, mais nos résultats différents nous ont obligé à reprendre complètement leurs essais.

Nous avons remarqué une exaltation de la réfraction moléculaire de nos hydrocarbures cycliques et qui va en croissant avec la longueur du radical introduit dans la molécule de méthylhepténone.

Nous avons signalé <sup>(3)</sup> pour ces alcools tertiaires une réaction de dédoublement qui semble n'avoir pas été, jusqu'à présent, rencontrée d'une façon systématique.

Nous avons fait réagir le brome sur les dérivés cyclés et sur

(<sup>1</sup>) *Berichte* (nov. 1921), 2640.

(<sup>2</sup>) *Berichte* (1904), 37, 845.

(<sup>3</sup>) V. Grignard, R. Escourrou, *Bull. Soc. Chim.* (1922), 390.

les hydrocarbures diéthyléniques. Sur le système de doubles liaisons des diènes préparés, nous avons étudié l'hydrogénation progressive.

Enfin, pour démontrer la constitution des composés que nous avons rencontrés, nous les avons systématiquement oxydés par l'ozone.

Le présent mémoire sera divisé en huit parties :

- I. Obtention de la matière première.
- II. 1° Synthèse d'une nouvelle série d'alcools tertiaires éthyléniques; 2° Sur une réaction de coupure de ces alcools.
- III. Hydrocarbures diéthyléniques.
- IV. Composés cycliques. Constitution. Mécanisme de cyclisation. Anomalies de réfraction.
- V. Hydrogénation catalytique des alcools : a) Méthode au nickel dans le vide; b) Méthode au platine.
- VI. Déshydratation des alcools saturés.
- VII. Détermination des constitutions. Ozonides.
- VIII. Sur quelques hydrocarbures saturés aliphatiques et cycliques.

Avant d'aborder l'exposé de ce travail, il me reste un bien agréable devoir à remplir : c'est d'exprimer ici ma profonde gratitude à M. Grignard pour les encouragements et les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de mes recherches, et pour m'avoir permis aussi de vivre dans cette atmosphère d'activité intellectuelle et de désintéressement scientifique dont il sait imprégner son laboratoire, et dont tous ceux qui travaillent à ses côtés gardent un souvenir ineffaçable.

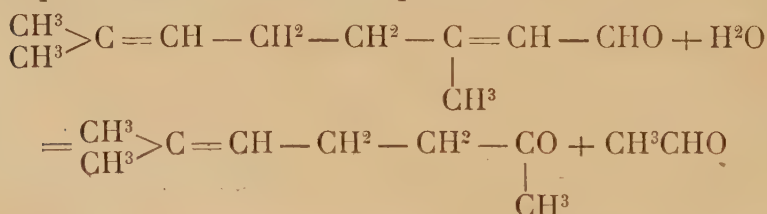
Qu'il me soit également permis de remercier M. Meunier, directeur-adjoint de l'Ecole de Chimie industrielle, auprès de qui j'ai toujours trouvé l'accueil le plus bienveillant et les conseils les plus précieux.

---

## PREMIÈRE PARTIE

## OBTENTION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE

La méthylhepténone naturelle a été préparée par la méthode Verley <sup>(1)</sup> : l'hydrolyse du citral avec une solution de carbonate de potasse à 10 % à l'ébullition pendant douze heures. Elle prend naissance suivant l'équation :



On entraîne à la vapeur d'eau; la méthylhepténone passe d'abord, et vers la fin on recueille surtout du citral qui a échappé à l'hydrolyse. L'huile surnageante, légèrement colorée en jaune, rectifiée dans le vide, se scinde en deux fractions : de la méthylhepténone pure et du citral inaltéré. L'eau blanchâtre séparée par décantation n'abandonne rien au repos ni par extraction à l'éther.

Il reste dans le ballon une certaine quantité de matières résineuses brunes, constituées probablement par des produits de polymérisation de l'éthanal et de la méthylhepténone doublée résultant d'une condensation cétonique.

Le citral employé, commercialement pur, avait comme constantes les suivantes :

$$\text{Eb}_{750} = 222-227^\circ \quad d_{16} = 0,8960 \quad n_D^{15} = 1,48678$$

(1) *Bull. Soc. Chim.* (1897) [3], 17, 176.

La méthylhepténone ainsi préparée, incolore, avait une odeur nette d'acétate d'amyle. J'ai déterminé :

$$\begin{array}{lll} \text{Eb}_{18} = 67^{\circ} & \text{Eb}_{22} = 74^{\circ} & \text{Eb}_{760} = 173-174^{\circ} \\ d_{40} = 0,8691 & n_D^{14} = 1,44345 \end{array}$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 38,47. \quad \text{Calculé : } Rm = 38,716$$

*Analyse.* — Matière : 0,1810 ; CO<sup>2</sup> = 0,5050 ; H<sup>2</sup>O = 0,1826

|               | Trouvé | Calculé pour C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> O |
|---------------|--------|-----------------------------------------------|
| C % . . . . . | 76,10  | 76,19                                         |
| H % . . . . . | 11,21  | 11,11                                         |

Elle est identique à celle obtenue par Wallach à partir de l'anhydride de l'acide cinéolique et l'oxydation par l'ozone m'a montré qu'elle est constituée à peu près uniquement par l'isomère  $\beta$ .

Ses constantes physiques n'ayant pas été données d'une manière concordante, il ne semblera pas inutile de les rapprocher. Nous verrons par la suite que ces différences tiennent beaucoup à la présence en quantités variables de la forme  $\alpha$ , dont nous avons montré l'existence, et aussi, suivant son origine, à des impuretés terpéniques que la combinaison bisulfurique se montre impuissante à séparer.

|                                                                         | P <sup>u</sup> ébullition | Densités                    | Indices                                |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------------------|
| Wallach (1) . . . . .                                                   | 173-174°                  | d <sub>20</sub> = 0,8530    | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,44003 |
| Tiemann et Krüger (2) . . . . .                                         | 170-171°                  | d <sub>20</sub> = 0,8499    | n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1,4380  |
| Verley (3) . . . . .                                                    | 168°                      | d <sub>44</sub> = 0,910 (?) | n <sub>D</sub> <sup>31</sup> = 1,437   |
| Laboratoires { C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> O du lémongrass . . .     | 170-171°                  | d <sub>15</sub> = 0,858     | n <sub>D</sub> <sup>15</sup> = 1,44388 |
| de Schimmel { C <sup>8</sup> H <sup>16</sup> O de l'hydrolyse du citral | 173-174°                  | d <sub>15</sub> = 0,8656    |                                        |
| Grignard et Escourrou (hydrolyse du citral) . . . . .                   | 173-174°                  | d <sub>40</sub> = 0,8691    | n <sub>D</sub> <sup>14</sup> = 1,44345 |

(1) *Liebigs Annalen* (1890), 258, 324.

(2) *Berichte* (1895), 28, 2123.

(3) *Bull. Soc. Chim.* (1897), 17, 175.

a) *Influence de l'agitation.* — La méthode Verley ne m'a pas donné de bons rendements : même après chauffage de douze heures à vive ébullition, il restait encore une proportion très notable de citral inaltéré, remis, il est vrai, en réaction dans une autre opération d'hydrolyse.

Le citral surnageant constamment la solution alcaline, le contact des réactifs se fait mal. J'ai obtenu de meilleurs résultats en réalisant l'hydrolyse avec agitation à chaud ; l'huile étant ainsi maintenue en émulsion avec la solution de carbonate de potasse, la réaction est plus vive, le dégagement d'éthanal beaucoup plus abondant et la durée du chauffage a pu être alors réduite environ de moitié.

Pour réaliser cette agitation et ce chauffage, j'ai utilisé, avec les plus grands avantages, le dispositif imaginé par M. Grignard <sup>(1)</sup>. On place plusieurs ballons surmontés d'un réfrigérant sur l'agitateur et par chauffage direct on porte le liquide à l'ébullition.

b) *Concentration de la solution alcaline.* — Quant à la concentration de la solution alcaline, il n'est guère possible de l'augmenter sans favoriser la formation de résines.

Nous avons par la suite utilisé un sous-produit de la condensation du lémongrass avec l'acétone dans la préparation de la pseudo-ionone <sup>(2)</sup>. En le soumettant à une rectification dans le vide avec une puissante colonne, nous avons isolé de la méthylhepténone sensiblement pure souillée seulement par une trace de dipentène.

Ses constantes étaient :

$$\text{Eb}_{760} = 173-174^{\circ} \quad \text{Eb}_{11} = 60-61^{\circ} \quad n_D^{10} = 1,44546$$

Activité optique : sensiblement nulle.

<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (1913), 952.

<sup>(2)</sup> Ce produit nous a été offert gracieusement par la Société des Etablissements Bernard et Escoffier fils, de Grasse, à laquelle nous sommes heureux d'adresser ici nos remerciements.

## DEUXIÈME PARTIE

## CHAPITRE PREMIER

SYNTHÈSE D'UNE NOUVELLE SÉRIE D'ALCOOLS TERTIAIRES  
ÉTHYLÉNIQUES

**Méthode générale de préparation des alcools.** — A partir de la méthylhepténone naturelle, j'ai fait par les magnésiens la synthèse d'une nouvelle série d'alcools tertiaires éthyléniques.

J'ai préparé les bromures d'alcoyl-magnésium en appliquant la technique classique indiquée par M. Grignard <sup>(1)</sup>.

Une molécule du composé organo-métallique étant ainsi obtenue, en solution dans l'éther anhydre, on refroidit le ballon sous un courant d'eau et on ajoute, peu à peu, en agitant, environ une molécule de méthylhepténone additionnée de son volume d'éther anhydre. Avec les termes inférieurs, la réaction est en général très vive, surtout au début, et elle se produit avec un frémissement de fer rouge.

Lorsque toute la cétone a été introduite, on peut chauffer quelques heures au bain-marie, mais il est préférable d'abandonner un jour le mélange à lui-même.

Le contenu du ballon est alors versé peu à peu sur de la glace pilée et on dissout la magnésie en ajoutant par petites portions de l'acide acétique jusqu'à ce que la liqueur devienne claire et légèrement acide. On décante la couche éthérée, on la lave au bicarbonate de soude; on chasse le dissolvant au bain-marie. Le résidu est rectifié sous pression réduite jusqu'à obtention d'un produit pur.

(1) Thèse doctorat, Lyon (1901).

Les rendements en alcool ont varié suivant les éthers halogénés employés de 60 à 85 %.

Sauf dans le cas du dérivé phénylé, il n'y a pas, en général, formation d'hydrocarbure provenant de la déshydratation de l'alcool. Mais, il vaut mieux, souvent, distiller sous un très bon vide pour éviter une réaction de coupure, nos alcools se dédoublant en effet, comme nous le verrons, à la façon des aldols pour régénérer la méthylhepténone. La diminution de rendement peut, de ce fait, être dans certains cas considérable.

Ces alcools se présentent comme des liquides assez mobiles, incolores. Leur caractère non saturé est mis en évidence par la coloration rouge qu'ils donnent à froid avec l'acide sulfurique concentré, la décoloration du permanganate et l'absorption du brome.

Ils ont une odeur assez agréable, sensiblement la même pour les différents termes de la série grasse.

#### SÉRIE GRASSE

##### Diméthyl-2-6 Heptène-2 Ol-6

Ou : Methyl methylhepténol.



Ce terme qui a déjà été préparé par Ph. Barbier<sup>(1)</sup> puis par Sand et Singer<sup>(2)</sup> et par Harries et R. Weil<sup>(3)</sup>, je l'ai obtenu par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la méthylhepténone naturelle; il m'a servi à vérifier une réaction de cyclisation signalée par Harries et Weil.

Il distille à 77-78° sous 13 mm. et à 173-175° sous 740 mm. Rendement : 85 %.

C'est un liquide incolore d'odeur un peu moins agréable que celle de la méthylhepténone.

<sup>(1)</sup> *C. R.* (1899), 128, 110.

<sup>(2)</sup> *Berichte* (1902), 35, 3183.

<sup>(3)</sup> *Berichte* (1904), 37, 845.

*Analyse.* — Matière : 0,1790 ;  $\text{CO}^2 = 0,4962$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2018$ .

|                           | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{18}\text{O}$ |
|---------------------------|--------|------------------------------------------------|
| C $\frac{0}{0}$ . . . . . | 75,61  | 75,98                                          |
| H $\frac{0}{0}$ . . . . . | 12,53  | 12,67                                          |

J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$d_{10^5} = 0,8564 \quad n_D^{10} = 1,45197$$

$$\text{Réfraction moléculaire: } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 44,73 \\ \text{Calculé.} & . & . & 44,655 \end{cases}$$

ETHER ACÉTIQUE. — Il se forme par chauffage de l'alcool pendant dix heures à  $140-150^\circ$ , avec un excès d'anhydride acétique. Le produit est lavé à l'eau, décanté et rectifié. Il passe à  $184-186^\circ$  sous 740 mm.

C'est un liquide incolore, d'odeur douce, agréable et légèrement terpénique.

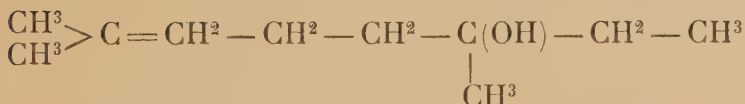
Ses constantes physiques sont :

$$d_{11} = 0,883 \quad n_D^{11} = 1,44235$$

$$\text{Réfraction moléculaire: } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 55,17 \\ \text{Calculé.} & . & . & 54,812 \end{cases}$$

### Diméthyl-2-6 Octène-2 Ol-6

*Ou : Ethyl méthylhepténol.*



L'action de la méthylhepténone sur l'éthylbromure de magnésium conduit à cet alcool. Lorsque toute la cétone est introduite, on chauffe une heure au bain-marie. Le produit est hydrolysé, la magnésie dissoute par l'acide acétique et la solution éthérée lavée au bicarbonate de soude. On sèche sur du sulfate de soude anhydre. Après avoir chassé l'éther, on recueille dans une première rectification ce qui passe entre  $93-96^\circ$  sous 16 mm. Une nouvelle distillation donne l'alcool pur bouillant à  $92^{\circ}5$  sous 13 mm.

J'ai déterminé en outre :  $E_{b_{736}} = 197^\circ$ , sans décomposition.

Le rendement en alcool pur atteint 82  $\frac{0}{0}$ , soit un rendement presque double de celui obtenu par Enklaar <sup>(1)</sup>.

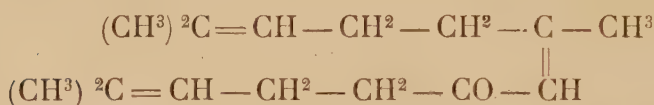
Je n'ai pas retrouvé comme cet auteur de la méthylhepténone inaltérée, mais j'ai isolé vers  $172-174^\circ$  sous 18 mm. un corps légèrement coloré en jaune, qui fournit lentement une combinaison bisulfite cristallisée.

Il a donné à l'analyse :

0,2144 substance :  $CO^2 = 0,6432$  ;  $H^2O = 0,2156$

|                           | Trouvé | Calculé pour $C^{16}H^{26}O$ |
|---------------------------|--------|------------------------------|
| C $\frac{0}{0}$ . . . . . | 81,94  | 82,05                        |
| H $\frac{0}{0}$ . . . . . | 11,17  | 11,11                        |

C'est donc le produit :



qui correspond à une condensation cétonique analogue à celle constatée par Leser <sup>(2)</sup> dans la préparation de l'acétyl méthylhepténone, semblable aussi à la formation d'oxyde de mésityle dans la préparation de l'acétyl acétone par la méthode de Claisen.

Le diméthyl-2-6 octène-2, ol-6 est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur faible, mais agréable, rappelant le thym.

*Analyse.* — Matière : 0,1715 ;  $CO^2 = 0,4820$  ;  $H^2O = 0,1988$ .

|                           | Trouvé | Calculé pour $C^{10}H^{20}O$ |
|---------------------------|--------|------------------------------|
| C $\frac{0}{0}$ . . . . . | 16,66  | 76,92                        |
| H $\frac{0}{0}$ . . . . . | 12,88  | 12,82                        |

On a en outre :  $n_D^{15} = 1,45658$  . . .  $d_{17} = 0,8572$ .

Réfraction moléculaire :  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . . . 49,53 \\ \text{Calculé.} & . . . 49,258 \end{array} \right.$

ETHER ACÉTIQUE. — Je l'ai obtenu en chauffant ce décénol

<sup>(1)</sup> *Rec. trav. chim. Pays-Bas* (1908), 415.

<sup>(2)</sup> Thèse doctorat de Lyon (1899).

avec l'anhydride acétique en excès, pendant six heures au bain d'huile à 140-150°. L'éthérification est accompagnée d'une faible déshydratation et la séparation de l'hydrocarbure engendré est facile en raison de la différence des points d'ébullition.

Cet acétate est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur douce et agréable de fleurs.

Il bout à 105-107° sous 18 mm. Redistillé à nouveau, il passe intégralement à 214° sous 738 mm. sans décomposition.

L'analyse montre que l'éthérification de l'alcool est complète.

*Analyse.* — Matière: 0,1970;  $\text{CO}^2 = 0,5244$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2001$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^3$ |
|---------------|--------|-----------------------------------------------------|
| C % . . . . . | 72,59  | 72,72                                               |
| H % . . . . . | 11,28  | 11,11                                               |

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{12} = 0,8841 \quad n_D^{15} = 1,44606$$

$$\text{Réfraction moléculaire: } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . . . 59,73 \\ \text{Calculé.} & . . . 59,415 \end{array} \right.$$

ETHER BROMHYDRIQUE. — En vue de préparer l'éther bromhydrique de cet alcool sans toucher à la liaison éthylénique j'ai utilisé la méthode signalée par Norris<sup>(1)</sup> et qui consiste à distiller l'alcool avec la solution aqueuse, à point d'ébullition fixe, d'un acide halogéné. Ce procédé employé depuis longtemps dans le laboratoire de M. Grignard a été déjà appliqué à des alcools éthyléniques par Abelman et Bielouss. Mais la méthode dans le cas des méthylhepténols tertiaires ne m'a pas donné de bons résultats. Ainsi, avec le diméthyl octénol j'ai séparé une huile d'odeur irritante et qui perd constamment de l'acide bromhydrique à l'air. En diminuant la durée du chauffage, l'huile obtenue était légèrement colorée en rose et d'odeur fruitée agréable<sup>(2)</sup>, mais en aucun cas, je n'ai obtenu un pro-

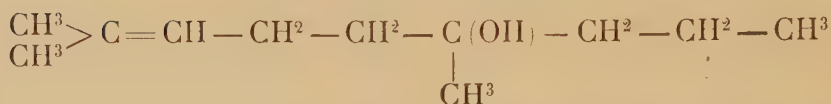
(1) *Am. Chem. Journ.* (1907), 38, 627.

(2) Verley signale que les acides halogénés donnent déjà avec la méthylhepténone des odeurs fruitées de framboise. On peut se demander si l'odeur ne serait pas due ici à la même cause, la cétone résultant dans ce cas d'une coupure partielle de l'alcool sous l'influence de l'hydracide.

duit défini. Un traitement à la pyridine m'a permis de passer à l'hydrocarbure éthylénique correspondant.

### Diméthyl-2-6 Nonène-2 Ol-6

*Ou : Propyl méthylhepténol.*



Il résulte de l'action de la méthylhepténone sur le bromure de propyl magnésium.

A la rectification, on isole, à 102-103° sous 13 mm., l'alcool pur, avec un rendement de 85 %, si l'on évite de porter l'éther à l'ébullition pendant la formation du magnésien, comme l'a indiqué Leroide <sup>(1)</sup>, pour ne pas produire des quantités importantes de propane et de propylène.

Ce propyl méthylhepténol est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur rappelant faiblement la méthylhepténone.

L'acide sulfurique concentré, à froid, le colore en rouge. Si l'on chauffe, même légèrement, on perçoit l'odeur de l'anhydride sulfureux, indice d'une décomposition profonde.

*Analyse.* — Matière : 0,1677; CO<sup>2</sup> = 0,4777; H<sup>2</sup>O = 0,1891.

|               | Trouvé | Calculé pour C <sup>11</sup> H <sup>22</sup> O |
|---------------|--------|------------------------------------------------|
| C % . . . . . | 77,68  | 77,64                                          |
| H % . . . . . | 12,53  | 12,94                                          |

Ses constantes sont les suivantes :

$$d_{11} = 0,8592 \quad n_D^{11} = 1,45727$$

$$\text{Réfraction moléculaire: } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . \quad . \quad 53,92 \\ \text{Calculé.} & . \quad . \quad 53,861 \end{array} \right.$$

Helferich et Gehrke <sup>(2)</sup> qui ont préparé cet alcool, il y a

<sup>(1)</sup> Thèse doctorat, Paris (1921).

<sup>(2)</sup> *Berichte* (nov. 1921), 2640.

quelques mois, lui attribuent un point d'ébullition sensiblement différent. Cependant, les autres constantes montrent qu'il s'agit bien du même corps. Voici en regard leurs constantes et les miennes :

|                      | P <sup>18</sup> d'ébullition | Densité                               | Indice                                 | RÉFRACTION<br>MOLECULAIRE |                       |
|----------------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------|-----------------------|
|                      |                              |                                       |                                        | Trouvé                    | Calculé               |
| Helferich et Gehrke. | Eb <sub>10</sub> = 112-113°  | d <sub>4</sub> <sup>18</sup> = 0,8445 | n <sub>D</sub> <sup>18</sup> = 1,4500  | 54,17                     | 54,05                 |
| Escourrou . . . .    | Eb <sub>13</sub> = 102-103°  | d <sub>11</sub> = 0,8592              | n <sub>D</sub> <sup>14</sup> = 1,45727 | 53,92                     | 53,861 <sup>(1)</sup> |

ETHER ACÉTIQUE. — Il ne se fait qu'incomplètement par chauffage de l'alcool avec un excès d'anhydride acétique ; il faut ajouter un peu d'acétate de soude fondu et chauffer à 170° pendant neuf heures.

Il se présente alors sous forme d'un liquide incolore, d'odeur agréable, citronnée, bouillant à 112-113° sous 13 mm.

Le rendement est assez faible, et, outre un peu d'alcool non éthérifié, on sépare une petite quantité de méthylhepténone souillée par des produits acétiques et qui résulte d'une réaction de coupure sur laquelle nous reviendrons.

*Analyse.* — Matière : 0,2230 ; CO<sub>2</sub> = 0,6048 ; H<sub>2</sub>O = 0,2998 d'où en centièmes :

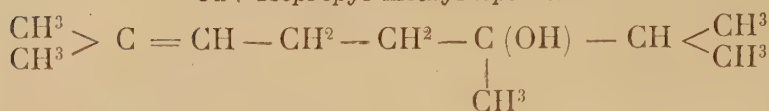
|             | Trouvé | Calculé pour C <sup>13</sup> H <sup>24</sup> O <sup>2</sup> |
|-------------|--------|-------------------------------------------------------------|
| C . . . . . | 73,97  | 73,58                                                       |
| H . . . . . | 14,94  | 15,09                                                       |

J'ai déterminé en outre :

$$d_{10} = 0,8863 \quad n_D^{10} = 1,45247$$

$$\text{Réfraction moléculaire:} \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . \quad . \quad 64,59 \\ \text{Calculé.} & . \quad . \quad 64,015 \end{array} \right.$$

(1) Toutes les réfractions moléculaires indiquées dans ce mémoire ont été calculées avec les incréments de Conrady.

**Triméthyl-2-6-7 Octène-2 Ol-6***Ou : Isopropyl méthylhepténol.*

Une molécule de méthylhepténone diluée de son volume d'éther a été introduite goutte à goutte dans une molécule du magnésien du bromure d'isopropyle refroidi à la température du laboratoire. Apparemment la réaction n'est pas très vive; cependant, il est nécessaire d'agiter constamment pendant l'introduction de la cétone afin d'éviter toute élévation de température. Vers la fin de l'addition, le mélange a une couleur blanchâtre. On le porte une demi-heure à légère ébullition, puis on l'abandonne une nuit à lui-même.

Après le traitement habituel, on obtient un produit coloré en rouge orangé qui est rectifié dans le vide, à la colonne sous 12 mm.;

Vers 60-70° on retrouve de la méthylhepténone.

L'alcool sensiblement pur passe à 97-99°.

A 163-164° on isole un liquide faiblement coloré en jaune et qui s'altère à la longue.

Enfin, vers 192-197°, passe une petite quantité d'une huile visqueuse, plus colorée, d'odeur douce, mais que je n'ai pas étudiée.

La fraction 163-164° sous 12 mm., donne lentement une combinaison bisulfite. L'analyse m'a permis de l'identifier :

0,1832 substance :  $\text{CO}^2 = 0,5472$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1809$ .

|                                 | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{26}\text{O}$ |
|---------------------------------|--------|---------------------------------------------------|
| $\text{C}^0/\text{o}$ . . . . . | 81,46  | 82,05                                             |
| $\text{H}^0/\text{o}$ . . . . . | 10,97  | 11,11                                             |

C'est donc de la di-méthylhepténone qui s'est formée cette fois en quantité assez abondante.

Si on essaie de rectifier à nouveau l'alcool, même dans le

vide, on constate une coupure en méthylepténone et propane sur laquelle nous reviendrons au chapitre suivant : par suite de cette réaction de dédoublement, le rendement en alcool est très faible.

Le triméthyl-2-6-7 octène-2 ol-6 bout à 97-98° sous 12 mm. C'est un liquide mobile, d'odeur fraîche et agréable de thym.

*Analyse.* — Matière : 0,2290;  $\text{CO}^2 = 0,6497$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2603$  d'où en centièmes :

|             | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{22}\text{O}$ |
|-------------|--------|---------------------------------------------------|
| C . . . . . | 77,38  | 77,64                                             |
| H . . . . . | 12,63  | 12,94                                             |

J'ai déterminé les constantes suivantes :

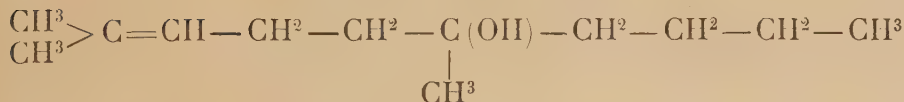
$$d_{10} = 0,8717 \quad n_D^{10^5} = 1,46295$$

$$\text{Réfraction moléculaire: } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . \quad . \quad 53,72 \\ \text{Calculé} & . \quad . \quad 53,861 \end{array} \right.$$

En raison de la faible quantité d'alcool obtenu, je n'ai pas tenté de préparer son éther acétique, mais vraisemblablement le chauffage avec l'anhydride acétique à la pression atmosphérique provoquerait une coupure intégrale de la molécule et on n'obtiendrait que de la méthylhepténone naturelle.

### Diméthyl-2-6 Décène-2 Ol-6

*Ou : Butyl méthylhepténol.*



L'action de la méthylhepténone naturelle sur le magnésien du bromure de butyle normal conduit à ce nouvel alcool.

A la distillation je l'ai isolé à 95-96° sous 5 mm.

Sous 12 mm. il bout à 119°, mais il vaut mieux le distiller sous un meilleur vide. Le rendement dépasse 65  $\frac{0}{0}$ .

*Analyse.* — Matière : 0,2019;  $\text{CO}^2 = 0,5782$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2381$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $C^{12}H^{14}O$ |
|---------------|--------|------------------------------|
| C % . . . . . | 78,10  | 78,26                        |
| H % . . . . . | 13,10  | 13,04                        |

Ce diméthyl décénol se présente comme un liquide incolore, d'odeur légèrement piquante, peu agréable.

Avec l'acide sulfurique concentré, à froid, il donne la coloration rouge et l'on perçoit en même temps l'odeur de l'hydrocarbure cyclique que nous décrirons plus loin.

Il possède les constantes suivantes :

$$d_{10^5} = 0,8603 \quad n_D^{10} = 1,45997$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé} & . \quad . \quad 58,1 \\ \text{Calculé} & . \quad . \quad 58,46 \end{array} \right.$$

ETHER ACÉTIQUE. — L'éthérification est assez pénible, car elle est lente et s'accompagne du dédoublement de l'alcool.

Néanmoins, j'ai pu obtenir l'éther acétique en chauffant l'alcool à 150-160° pendant cinq heures avec un excès d'anhydride acétique.

Il constitue un liquide incolore, mobile, d'odeur faible, bouillant à 122-123° sous 13 mm.

Il donne à l'analyse les chiffres suivants :

*Analyse.* — Matière : 0,1846;  $CO^2 = 0,5040$ ;  $H^2O = 0,1900$ .

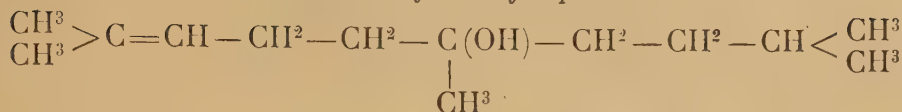
|               | Trouvé | Calculé pour $C^{14}H^{26}O^2$ |
|---------------|--------|--------------------------------|
| C % . . . . . | 74,46  | 74,33                          |
| H % . . . . . | 11,43  | 11,50                          |

Ses constantes sont :

$$d_{10^5} = 0,8903 \quad n_D^{41} = 1,45177$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . \quad . \quad 68,45 \\ \text{Calculé} & . \quad . \quad 68,621 \end{array} \right.$$

Ces exemples d'éthérification montrent nettement que nous avons bien à faire aux carbinols prévus par la théorie.

**Triméthyl-2-6-9 Décène-2 Ol-6***Ou : Isoamyl méthylhepténol*

L'action de l'isoamylbromure de magnésium sur la méthylhepténone est modérée; on ne perçoit pas de réaction apparente, et c'est seulement après deux jours de contact et un chauffage de plusieurs heures que j'ai procédé à l'hydrolyse.

Après traitement habituel, j'ai séparé, à 123-124° sous 14 mm. l'alcool attendu avec un rendement qui atteint 70 % de la théorie.

C'est un liquide incolore, pas très mobile, d'odeur assez douce. Voici les résultats de l'analyse :

*Analyse.* — Matière : 0,1930;  $\text{CO}^2 = 0,5562$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2266$ .

|                                   | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{20}\text{O}$ |
|-----------------------------------|--------|---------------------------------------------------|
| $\text{C} \frac{0}{10} . . . . .$ | 78,61  | 78,78                                             |
| $\text{H} \frac{0}{10} . . . . .$ | 13,05  | 13,13                                             |

J'ai déterminé les constantes suivantes :

$$d_{44} = 0,8566 \quad n_D^{40,5} = 1,45657$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . . . 62,91 \\ \text{Calculé} & . . . 63,067 \end{array} \right.$$

J'ai essayé de préparer l'éther acétique de cet alcool. En le soumettant, comme ses homologues inférieurs, à l'action de l'anhydride acétique, j'ai constaté encore l'éthérification, mais même après dix heures de chauffage à 180-190°, elle est faible et le voisinage des points d'ébullition de l'alcool et de son éther ne m'a pas permis de l'isoler à l'état de pureté : il donne constamment une teneur trop élevée en carbone.

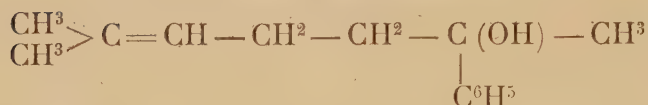
En chauffant l'alcool trente heures à 170° avec l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude, je n'ai obtenu que l'hydrocarbure de déshydratation que j'étudierai plus loin.

Même en appliquant la technique de Freundler <sup>(1)</sup> qui, dans bien des cas, a donné de meilleurs résultats, et qui consiste à introduire l'alcool dans un mélange de pyridine et de chlorure d'acétyle, je n'ai abouti qu'à un échec.

### SÉRIE AROMATIQUE

#### Phényl-6 Méthyl-2 Heptène-2 Ol-6

*Ou : Phényl méthylhepténol.*



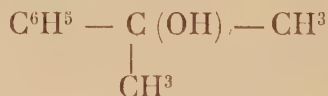
J'ai obtenu cet alcool par action de bromure de phénylmagnésium sur la méthylhepténone naturelle. La réaction est très violente ; la combinaison qui prend naissance est soluble dans l'éther.

Après chauffage au bain-marie, le liquide est coloré en brun rouge.

Soumis au traitement ordinaire, il permet d'isoler l'alcool avec un rendement de 55 <sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Il bout à 155-156° sous 19 mm. A 140°, on trouve un peu de diphenyle, qui cristallise aussitôt et fond à 70°.

En présence d'une trace d'acidité acétique, le méthylphényl hepténol se déshydrate partiellement en donnant l'hydrocarbure qu'il n'est pas possible de séparer complètement par distillation fractionnée.

Cette grande facilité de déshydratation semble montrer l'influence du radical aromatique directement soudé au carbone tétrasubstitué. M. Grignard avait déjà signalé qu'en préparant le phénylméthylcarbinol <sup>(2)</sup>



<sup>(1)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (1904), 616.

<sup>(2)</sup> Thèse doctorat, Lyon (1901).

par action de l'acétophénone sur le méthyliodure de magnésium, il obtenait un mélange d'alcool et de phénylméthoéthène.

Le phényl méthylhepténol se présente comme un liquide assez visqueux, presque incolore, d'odeur faiblement aromatique.

Il ne cristallise pas, même refroidi dans un mélange réfrigérant à  $-15^{\circ}$ . Par l'acide sulfurique concentré, il donne un précipité et une coloration rouge vif. Il y a intérêt à le distiller sous un bon vide; il se déshydrate presque complètement si on essaie de le rectifier à la pression ordinaire.

*Analyse.* — Matière = 0,1292;  $\text{CO}^2 = 0,3900$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1128$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}\text{O}$ |
|---------------|--------|---------------------------------------------------|
| C % . . . . . | 82,32  | 82,35                                             |
| H % . . . . . | 9,70   | 9,80                                              |

On a en outre :

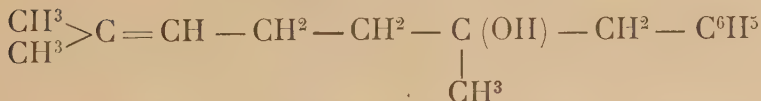
$$d_{10} = 0,9679 \quad n_D^{13} = 1,52316$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . . . & 64,40 \\ \text{Calculé} & . . & 64,383 \end{cases}$$

C'est en vain que j'ai tenté l'éthérification de cet alcool : l'anhydride acétique, le chlorure d'acétyle avec ou sans pyridine ne m'ont donné, dans tous les cas, que le produit de déshydratation : le méthyl-2, phényl-6 heptadiène-2-6.

### Benzyl-6 Méthyl-2 Heptène-2 Ol-6

*Ou : Benzyl méthylhepténol*



Le magnésien du chlorure de benzyle a été préparé suivant les indications de Klages et Heilmann <sup>(1)</sup> pour obtenir une solution claire comme avec les autres éthers halogénés.

(<sup>1</sup>) *Berichte* (1904), 37, 1447.

La combinaison de la méthylhepténone avec le chlorure de benzylmagnésium n'est pas très violente, mais chaque goutte de cétone en tombant produit un trouble. Le mélange abandonné une nuit à lui-même est alors coloré en jaune clair. On hydrolyse sur de la glace; on dissout la magnésie avec de l'acide acétique; la couche étherée est neutralisée par le bicarbonate de soude, puis, après avoir chassé l'éther, on isole :

1° au-dessous de 80° sous 12 mm. de la méthylhepténone.

2° de 130 à 140° sous 6 mm. du dibenzyle impur, qui, rectifié à nouveau, passe à 127-132°; il se prend aussitôt en masse et les cristaux purifiés entre des doubles de papier filtre fondent à 51°; je l'ai caractérisé, en outre, par son point d'ébullition et son analyse.

3° à 146-147° sous 7 mm., on isole un produit qui réagit nettement sur un magnésien, indice de la présence d'une fonction active. C'est le méthyl benzyl hepténol avec un rendement de 45 %. Mais il est probable qu'en réalité le rendement est meilleur et il est surtout abaissé par la difficulté de séparation du carbinol avec le dibenzyle, ce qui nécessite toute une série de rectifications.

Le benzyl méthylhepténol constitue un liquide visqueux, légèrement coloré en jaune, d'odeur agréable, très douce et légèrement citronnée.

Sous 10 mm. il bout à 153-154°.

Il donne à l'analyse les chiffres suivants :

*Analyse.* — Matière : 0,2152;  $\text{CO}^2 = 0,6517$ ;  $\text{HO}^2 = 0,1946$ .

Trouvé . . . Calculé pour  $\text{C}^{15}\text{H}^{22}\text{O}$

|                                 |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|
| $\text{C}^0/\text{o}$ . . . . . | 82,60 | 82,57 |
| $\text{H}^0/\text{o}$ . . . . . | 10,05 | 10,09 |

Refroidi à — 5°, il ne cristallise pas.

L'essai à la perle de cuivre montre qu'il contient encore une trace de produit chloré dont il est facile de le débarrasser en le chauffant avec un peu de potasse alcoolique.

Ses constantes sont les suivantes :

$$d_{10,5} = 0,9654 \quad n_D^{10} = 1,52632$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 69,34 \\ \text{Calculé} & . & . & 68,986 \end{cases}$$

Bien que les résultats de l'analyse concordent absolument avec la théorie, j'ai reconnu que cet alcool est très légèrement souillé par une substance qui possède le même point d'ébullition. Pour isoler cette impureté, j'ai déshydraté l'alcool de façon à le transformer en hydrocarbure bouillant plus bas. J'ai alors séparé à 130° sous 4 mm. un corps qui a cristallisé aussitôt. Purifié, il fond à 115°.

Il répond à la formule :  $C^{14}H^{12}$ .

*Analyse.* — Matière : 0,0542 ;  $CO^2 = 0,1850$  ;  $H^2O = 0,0336$ .

|                   | Trouvé | Calculé pour $C^{14}H^{12}$ |
|-------------------|--------|-----------------------------|
| $C^0/0$ . . . . . | 93,08  | 93,30                       |
| $H^0/0$ . . . . . | 6,88   | 6,70                        |

C'est du Stilbène :  $C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5$ .

C'est vraisemblablement le magnésium qui, réagissant à la façon du sodium dans la réaction de Fittig, sur le chlorure de benzylidène, impureté fréquente du chlorure de benzyle, a provoqué sa formation. Comme il absorbe le brome en solution chloroformique en quantité sensiblement théorique, je ne pense pas avoir de dicrésyle, dont la présence se manifesterait d'ailleurs par une dépression dans le point de fusion.

Si on essaie de distiller le méthyl benzyl hepténol à la pression ordinaire, il se décompose et l'identification des corps qui prennent ainsi naissance sera décrite au chapitre suivant.

Il ne m'a pas été possible de préparer l'éther acétique de cet alcool.

Il a résisté à l'anhydride acétique six heures à 160°, mais il ne s'est pas déshydraté.

Par la méthode Bertram, c'est-à-dire en le chauffant avec deux parties d'acide acétique et 0,1 d'acide sulfurique à 50°/0 vers 130° pendant douze heures, je n'ai réussi qu'à provoquer

une coupure de la molécule ; une faible partie de l'alcool était encore inaltérée.

Suivant alors la technique indiquée par Houben <sup>(1)</sup>, j'ai transformé l'alcool en dérivé magnésien de la forme R. Mg. X et j'ai fait réagir sur cette combinaison un excès de chlorure d'acétyle. L'éthérification n'a pas eu lieu et j'ai provoqué une déshydratation partielle de l'alcool.

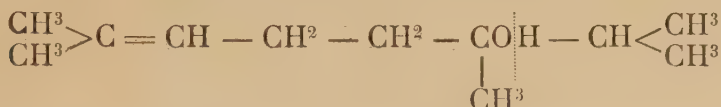
---

(1) *Berichte* (1906), 39, 1736.

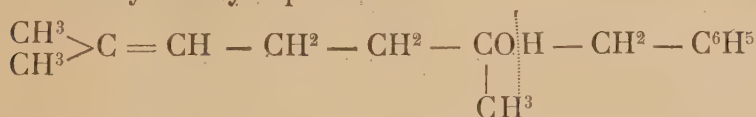
## CHAPITRE II

## SUR UNE RÉACTION DE COUPURE

Nous avons signalé, M. Grignard et moi <sup>(1)</sup>, que si l'on essaie de distiller le triméthyl-2-6-7 octène-2 ol-6, même dans le vide, on ne retrouve que 25 % de l'alcool non transformé, mais il passe, vers 65-66° sous 14 mm., un liquide d'odeur d'acétate d'amyle; la combinaison cristallisée qu'il donne avec le bisulfite de sodium, son point d'ébullition, son indice de réfraction, son analyse, nous ont permis de l'identifier : c'est de la méthylhepténone. Il faut donc admettre un dédoublement en méthylhepténone et propane :



Nous avons voulu donner une nouvelle preuve en faveur de ce dédoublement en caractérisant le second produit qui prend naissance. Avec l'alcool précité, il n'était pas aisé de mettre en évidence la formation de propane. Aussi, avons-nous choisi le cas du benzyl méthylhepténol :



Distillé à la pression ordinaire, il se décompose en effet, et il passe vers 95° un mélange d'eau et de toluène résultant d'une déshydratation et d'une coupure simultanées.

En séchant sur de la potasse, j'ai séparé 2 à 3 grammes de toluène qui, rectifié deux fois sur du sodium, distillait à 110-112°.

(1) V. Grignard et R. Escourrou, *Bull. Soc. Chim.* (1922), 391.

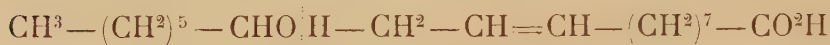
En le soumettant à une première nitration avec l'acide sulfurique et l'acide nitrique ordinaire, j'ai obtenu une huile jaune d'odeur nette et caractéristique des nitrotoluènes.

Cette huile nitrée à nouveau avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, à chaud, m'a conduit au dérivé dinitré, qui, après plusieurs cristallisations dans l'éther, fondait à 68° (au lieu de 70°).

Cette coupure semble donc nettement établie.

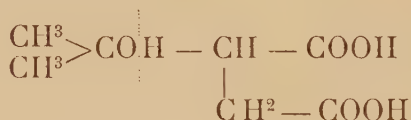
Jusqu'à présent, dans le cas d'alcools tertiaires à fonction simple, on n'avait indiqué surtout qu'une réaction de déshydratation. Cependant, certains auteurs ont signalé un dédoublement analogue dans quelques cas particuliers.

On connaît déjà l'exemple de l'acide ricinoléique <sup>(1)</sup>.



qui distillé dans le vide se dédouble en œnantol et acide undécylénique, mais, outre qu'il s'agit d'une fonction alcool secondaire, la fonction acide bien qu'à l'extrémité de la chaîne a peut-être une influence qui n'est pas négligeable.

Pour le cas d'acides alcools, on a montré <sup>(2)</sup> de même que l'acide diatérbique :



ou son olide, l'acide térébique, chauffé à 160° avec de l'eau de baryte se dédouble en acétone et acide succinique.

MM. Barbier et Locquin <sup>(3)</sup> ont rencontré, eux aussi, un phénomène analogue, dans leur étude sur les acides paraconiques.

Ainsi, la saponification du produit résultant de la condensation de l'isobutylbromure de magnésium avec l'acétyl pyrotartrate de méthyle :

<sup>(1)</sup> *Chem. Centralblatt* (1901), I, 612.

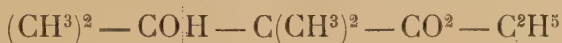
<sup>(2)</sup> Prost, *Ann. Chem.* (1884), 226, 363.

<sup>(3)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (1911), 717.



leur a permis d'isoler de la méthylisobutylcétone et de l'acide pyrotartrique; l'action du phénylbromure de magnésium conduit à des résultats identiques, mais on sépare alors de la méthylphénylcétone.

Kalichief<sup>(1)</sup> en faisant réagir les iodures organo-magnésiens sur les éthers sels des acides maloniques substitués, d'après la réaction de Grignard-Valeur, a constaté, sans s'y arrêter davantage d'ailleurs, la formation d'acétone dans la préparation de l'éther de l'acide hydroxytétraméthyl-lactique :

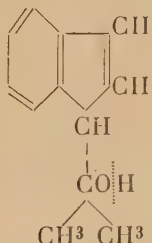


mais, dans le cas du glycol :



qui provient d'une réaction secondaire, il explique cette présence d'acétone par la production transitoire d'un oxyde interne, alors qu'il n'est pas nécessaire d'avoir recours à la formation de ce produit intermédiaire hypothétique et qu'il est beaucoup plus vraisemblable d'admettre qu'elle est tout simplement la résultante de la réaction de dédoublement précitée.

Plus récemment, Ch. Courtot<sup>(2)</sup> a noté la formation d'un peu d'acétone et d'indène dans la préparation du diméthylbenzofulvanol :



Le méthylphénylbenzofulvanol rectifié, lui a fourni de même un peu d'indène et d'acétophènone.

(<sup>1</sup>) *J. Soc. phys. chim. R.* (1911), 46, 427-433.

(<sup>2</sup>) Thèse doctorat, Nancy (1915).

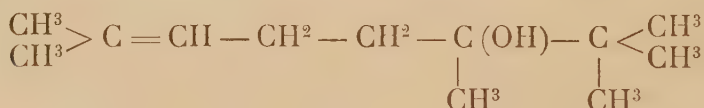
Ces deux alcools tertiaires se comportent donc, eux aussi, à la façon des aldols.

Enfin, Leroide<sup>(1)</sup> signale que l'action du chlorure de propylmagnésium sur l' $\alpha$ -diméthylmalonate d'éthyle lui donne surtout des produits de coupure. Il est probable qu'il s'agit d'un dédoublement analogue du glycol bi-secondaire pendant la distillation; il y aurait alors intérêt à rectifier sous un meilleur vide.

Mais cette réaction de coupure ne semblait pas avoir été rencontrée d'une façon systématique.

Nous l'avons constatée pour le diméthyl nonénol, le triméthyl octénol, le diméthyl décénol, le triméthyl décénol et le benzyl méthylhepténol à des degrés différents suivant le poids du radical soudé au carbone fonctionnel. Son intensité croît avec le poids de ce radical.

Mais, le degré de substitution de l'atome de carbone voisin du groupe fonctionnel semble fortement intervenir. Ainsi, en l'absence de catalyseur et dans le vide le dédoublement atteint déjà 75 % dans le cas de l'isopropyl méthylhepténol; l'on peut prévoir qu'il serait plus important encore avec les dérivés du butyl tertiaire, et il est permis de supposer qu'un corps de formule :



résultant de l'action du magnésien du bromure de butyl tertiaire sur la méthylhepténone aurait une instabilité telle qu'il serait très difficile, sinon impossible de l'isoler.

Ce dédoublement explique des diminutions de rendement dans les transformations ultérieures de ces alcools : éthérification, déshydratation, cyclisation.

L'alcool phénylé se déshydrate sans coupure.

Afin de voir dans quelle mesure pouvait être généralisée

(1) *Bull. Soc. Chim.* (1922), 235.

cette réaction, j'ai essayé de caractériser la méthylisoamyl cétone qui semblait prendre naissance dans la préparation du méthyl-diisoamylcarbinol de M. Grignard obtenu par l'acétate d'éthyle et l'isoamylbromure de magnésium. Outre de l'alcool éthylique, j'ai bien isolé, après plusieurs rectifications, vers  $140^{\circ}$  une fraction d'odeur cétonique qui aurait pu être la cétone cherchée ( $E_b = 144^{\circ}$ ), mais elle ne donnait ni de l'iodoforme, ni la réaction de Legal, ni celle de Denigés. En la traitant par la potasse alcoolique, j'ai constaté un échauffement sensible et la disparition totale de l'odeur; en additionnant d'eau et distillant, les premières fractions avaient l'odeur caractéristique de l'alcoolamylique. Ils'agissait donc d'acétate d'amyle ( $E_b = 138^{\circ}$ ) dont la présence n'avait pas, jusqu'à présent, été signalée.

Mais, si l'on distille ce méthyl-diisoamylcarbinol avec une trace d'acide sulfurique on peut séparer vers  $140^{\circ}$  un liquide qui, traité par la soude et l'iode en excès, donne un peu d'iodoforme. L'alcool pur ne fournissant pas cette réaction, on peut admettre qu'elle est caractéristique de la cétone engendrée.

Il résulte de là que le méthyl-diisoamylcarbinol, alcool tertiaire saturé, ne se dédouble pas par simple distillation sous un mauvais vide, mais, la méthylisoamylcétone se forme nettement, quoique peu abondante sous l'action d'une légère acidité sulfurique.

La présence d'une double liaison dans la molécule semble donc singulièrement favoriser la coupure.

J'ai remarqué d'ailleurs que les alcools obtenus par hydrogénation des méthylhepténols substitués ne présentent plus qu'à un degré bien moindre cette aptitude au dédoublement : même à distance, l'influence de la liaison éthylénique est manifeste.

J'ai constaté, en outre, que cette réaction est susceptible d'être catalysée : des traces d'acide sulfurique, par exemple, ou même de solutions alcalines la favorisent.

J'ai retrouvé ce dédoublement dans l'hydrogénation catalytique de ces alcools au noir de platine et j'ai isolé suivant

l'activité du catalyseur de la méthylhepténone ou du méthylheptanol. La catalyse sur le nickel ne le provoquant pas, il semble y avoir là une propriété spécifique du platine.

Par analogie avec les aldols qui se coupent en régénérant leurs constituants, nous appellerons ce dédoublement dans le cas d'alcools tertiaires qui donnent ainsi naissance à une cétone : le « *dédoublement cétonique* ».

Outre ces observations nouvelles sur la relation entre la stabilité des molécules organiques et leur structure, il résulte de ces essais que cette réaction paraît susceptible d'une certaine généralisation et pourrait vraisemblablement fournir la base d'une nouvelle méthode de préparation des cétones, contenant le groupement  $\text{— CO — CH}^3$ , à partir de certains alcools tertiaires que la méthode magnésienne permet d'atteindre avec de bons rendements, et ce serait là une application nouvelle de cette merveilleuse méthode de synthèse.

---

## TROISIÈME PARTIE

## HYDROCARBURES DIÉTHYLÉNIQUES

En vue de préparer une nouvelle série d'hydrocarbures diéthyléniques dont le nombre est encore assez limité, j'ai déshydraté les alcools décrits dans la deuxième partie de ce mémoire.

Si l'on excepte le cas du méthyl phényl hepténol qui se déshydrate déjà par simple distillation dans le vide, en présence d'une trace d'acide, ces nouveaux alcools tertiaires exigent une action assez énergique.

Harries et R. Weil pour préparer le diméthyl-2-6 heptadiène-2-5 :



à partir du diméthyl hepténol, formèrent d'abord le diméthyl dibromoheptane :



par l'action de l'acide bromhydrique en solution acétique sur l'alcool; puis, ils enlevèrent l'acide bromhydrique par la pyridine pour isoler l'hydrocarbure.

Ce mode opératoire que j'ai employé pour le diméthyl octénol est long et ne donne pas de bons rendements. De plus, il serait inapplicable aux termes supérieurs qui se dédoublent sous l'influence de l'hydracide. Aussi, avons-nous cherché un déshydratant convenable.

M. Grignard<sup>(1)</sup> avait déjà signalé qu'en essayant d'éthérifier le phényldiméthylcarbinol avec l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle, il n'obtenait que le produit de déshydratation de l'alcool. J'ai constaté aussi une déshydratation en

(<sup>1</sup>) Thèse doctorat, Lyon (1901).

traitant l'isoamyl méthylhepténol et le phényl méthylhepténol avec de l'anhydride acétique; mais, outre que ce procédé ne réussit que pour des alcools assez condensés en carbone, il nécessite un long chauffage et ne m'a généralement donné que des diènes très impurs.

Pour déshydrater les alcools préparés par action des magnésiens sur l'aldéhyde tiglique, Reif<sup>(1)</sup> a utilisé le bisulfate de potasse, mais, il signale le grand inconvénient de cette méthode, qui laisse une proportion notable d'alcool dont on ne peut se débarrasser complètement que par des distillations répétées sur du sodium, qui entraînent des pertes très notables d'hydrocarbure.

De même, en distillant nos méthylhepténols en présence d'une trace d'acide sulfurique, la déshydratation, encore qu'incomplète, était souvent accompagnée du dédoublement cétonique, et j'obtenais, en outre, une certaine quantité de produits de polymérisation.

J'ai adopté alors, comme agent de déshydratation, l'acide métaphosphorique que j'avais d'abord utilisé dans le but de préparer des composés cycliques, et qui m'a conduit au contraire, dans tous les cas, aux hydrocarbures diéthyléniques correspondants; mais il faut l'employer en gros excès, pour éviter la formation d'acide pyrophosphorique, qui déterminerait, comme je l'ai montré plus loin, une cyclisation simultanée.

Ces diènes se présentent tous comme des liquides très fluides et incolores, d'odeur fraîche, fruitée, agréable.

On constate une gradation régulière dans les points d'ébullition.

Ils fixent le brome en solution chloroformique, mais par évaporation dans le vide, on n'isole pas de dérivé bromé cristallisé.

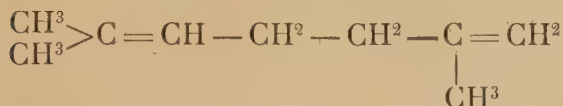
Le rendement qui est presque théorique dans le cas du diméthyl-octadiène, baisse régulièrement et très sensiblement au fur et à mesure que les alcools sont plus condensés en

(<sup>1</sup>) Thèse doctorat, de Lyon (1910).

carbone et cela confirme les observations faites sur l'intensité de la réaction de coupure.

Quant à la place de la double liaison, elle a été déterminée par l'ozone (VII<sup>e</sup> partie). J'ai soumis à l'ozonisation le diméthylheptadiène, le diméthyldécadiène, le méthylphénylheptadiène, ainsi que le méthylbenzylheptadiène. Pour les homologues, j'ai raisonné par analogie. Généralement, la déshydratation a lieu par départ de l'hydroxyle et de l'atome d'hydrogène soudé au carbone 7.

### Diméthyl-2-6 Heptadiène-1-5.



Je l'ai obtenu en chauffant le diméthylhepténol avec le double de son poids d'acide métaphosphorique six heures à 140-150° dans un ballon surmonté d'un tube faisant l'office de réfrigérant.

L'hydrocarbure purifié par distillation sur le sodium bout à 140-143° sous 745 mm. Le rendement atteint environ 90 %.

Il est identique à celui préparé par Harries et Weil<sup>(1)</sup> par débromhydratation au moyen de la pyridine du diméthyl-2-6 dibromoheptane-2-6.

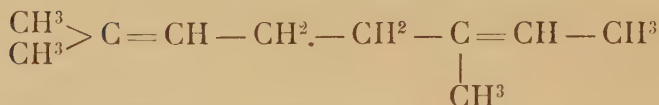
C'est un liquide incolore, d'odeur agréable de fleurs.

*Analyse.*— Matière: 0,2039; CO<sup>2</sup>=0,6482; H<sup>2</sup>O=0,2403.

|                   | Trouvé               | Calculé pour C <sup>10</sup> H <sup>16</sup> |
|-------------------|----------------------|----------------------------------------------|
| C % . . . . .     | 86,66                | 87,01                                        |
| H % . . . . .     | 13,09                | 12,99                                        |
| $d_{11} = 0,7750$ | $n_D^{11} = 1,44707$ |                                              |

*Réfraction moléculaire* :  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . . . 42,75 \\ \text{Calculé} & . . . 42,739 \end{array} \right.$

<sup>(1)</sup> *Berichte* (1904), 37, 845.

**Diméthyl-2-6 Octadiène-2-6**

Si l'on chauffe le diméthyl-octénol avec l'acide métaphosphorique, 4 heures à 145-155°, on constate une ébullition régulière du mélange. Les gouttes d'eau condensées produisent, en retombant, un bruissement qui renseigne sur la marche de la déshydratation.

On entraîne ensuite par un courant d'anhydride carbonique et l'huile condensée, légèrement colorée en jaune, est lavée à l'eau, et séparée par décantation.

En rectifiant sur le sodium, on isole un liquide mobile, incolore, d'odeur légèrement menthée, très agréable.

Il passe entièrement à 165-166° sous 737 mm., ou à 89° sous 52 mm.

*Analyse.* — Matière : 0,1130;  $\text{CO}^2 = 0,3611$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1319$ .

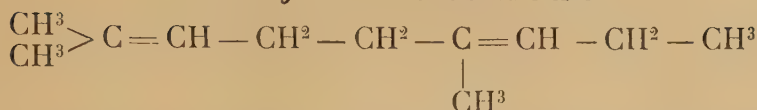
|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$ |
|---------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . . | 87,15  | 86,95                                     |
| H % . . . . . | 12,97  | 13,04                                     |

Il se colore en rouge par l'acide sulfurique concentré. Il absorbe le brome en solution chloroformique, ce qui le différencie nettement du dérivé cyclé correspondant, qui ne le fixe que faiblement.

$$d^{12} = 0,7918 \quad n_D^{15} = 1,45245$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{trouvé.} & . . . 47,06 \\ \text{calculé} & . . . 47,342 \end{array} \right.$$

Je l'ai préparé aussi en traitant l'alcool par l'acide bromhydrique. Le dérivé bromé ainsi obtenu et fortement coloré en brun a été chauffé avec trois fois son volume de pyridine diluée de la moitié de son volume d'eau. Après addition d'acide sulfurique et extraction à l'éther, on sépare à la rectification l'hydrocarbure bouillant constamment à 166° sous 750 mm. Il présente les mêmes constantes que le précédent.

**Diméthyl-2-6 Nonadiène-2-6**

S'obtient par chauffage du propyl méthylhepténol avec un excès d'acide métaphosphorique, au bain d'huile, six heures à 140-160°.

J'ai reconnu que l'entraînement de l'hydrocarbure par l'anhydride carbonique n'est pas nécessaire; il suffit de décanter et de laver.

Rectifié sur du sodium, il bout à 181-183° sous 746 mm.

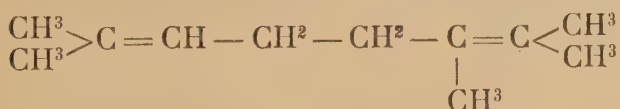
Il constitue un liquide d'odeur agréable, rappelant un peu celle de l'homologue inférieur.

*Analyse.*— Matière: 0,2100;  $\text{CO}^2 = 0,6668$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2461$ .

|                   | Trouvé               | Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}$ |
|-------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| C % . . . . .     | 86,60                | 86,84                                     |
| H % . . . . .     | 13,02                | 13,15                                     |
| $d_{40} = 0,8007$ | $n_D^{40} = 1,45807$ |                                           |

*Réfraction moléculaire* :  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . . . 51,82 \\ \text{Calculé} & . . . 51,945 \end{array} \right.$

Il fixe du brome, mais je n'ai pu isoler le tétrabromure à l'état de pureté.

**Triméthyl-2-6-7 Octadiène-2-6**

L'isopropyl méthylhepténol, chauffé d'abord modérément, quatre heures à 130°, puis huit heures à 170°, avec l'acide métaphosphorique, donne le diène correspondant.

Mais le rendement est faible (environ 20 %), et on isole à 174-176° une proportion notable de méthylhepténone qui provient du dédoublement cétonique.

L'hydrocarbure passe entre 182-183°, sous 756 mm., et il

est nécessaire de le rectifier deux fois sur du sodium pour l'avoir pur.

C'est un liquide mobile, d'odeur agréable, rappelant celle du diméthylnonadiène, mais plus forte.

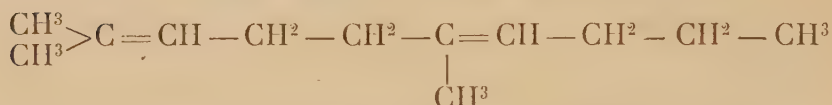
*Analyse.* — Matière: 0,2140;  $\text{CO}^2 = 0,6809$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2509$ .

|                                         | Trouvé               | Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{20}$ |
|-----------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| $\text{C } \frac{0}{0} \dots\dots\dots$ | 86,77                | 86,84                                     |
| $\text{H } \frac{0}{0} \dots\dots\dots$ | 13,03                | 13,15                                     |
| $d_{11} = 0,8100$                       | $n_D^{11} = 1,46085$ |                                           |

*Refraction moléculaire* :  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & \dots\dots 51,50 \\ \text{Calculé} & \dots\dots 51,945 \end{array} \right.$

La réfraction moléculaire trouvée est un peu faible. Il contient probablement une trace d'impureté. Les résultats de l'analyse montrent que ce ne peut être ni de l'alcool, ni de la méthylhepténone; c'est vraisemblablement un peu du dérivé cyclé, qui répond à la même formule brute, formé sans doute au contact d'une petite quantité d'acide pyrophosphorique, et qu'il n'est pas possible de séparer par distillation.

### Diméthyl-2-6 Décadiène-2-6



Je l'ai obtenu en chauffant le diméthyl décénol cinq heures à 160°, avec un excès d'acide métaphosphorique.

Après traitement habituel, on sépare une huile qui bout à 82-84°, sous 10 mm., et à 201-202°, sous 747 mm.

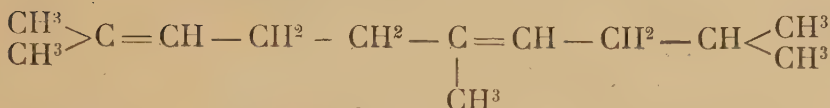
C'est un liquide mobile, incolore, d'odeur nettement différente de celle des homologues inférieurs et qui rappelle un peu l'essence de pétrole.

*Analyse.* — Matière: 0,2020;  $\text{CO}^2 = 0,6413$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2419$ .

|                                         | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}$ |
|-----------------------------------------|--------|-------------------------------------------|
| $\text{C } \frac{0}{0} \dots\dots\dots$ | 86,60  | 86,74                                     |
| $\text{H } \frac{0}{0} \dots\dots\dots$ | 13,31  | 13,25                                     |

$$d_{10} = 0,8034 \quad n_D^{10.5} = 1,45937$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 56,53 \\ \text{Calculé} & . & . & 56,548 \end{cases}$$

**Triméthyl-2-6-9 Décadiène-2-6**

Ce nouvel hydrocarbure a été obtenu de deux manières :

1° Chauffage de l'alcool avec  $\text{PO}^3\text{H}$ , sept heures à  $180^\circ$ .

L'huile séparée, mobile, d'odeur agréable, fraîche et fruitée, bout à  $214^\circ$ , sous 742 mm.

*Analyse.* — Matière : 0,2183;  $\text{CO}^2 = 0,6908$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2576$ .

|                    | Trouvé               | Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{24}$ |
|--------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| C $^0/0$ . . . . . | 86,30                | 86,66                                     |
| H $^0/0$ . . . . . | 13,11                | 13,34                                     |
| $d_{11} = 0,8037$  | $n_D^{11} = 1,45967$ |                                           |

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & . & 61,30 \\ \text{Calculé} & . & . & 61,151 \end{cases}$$

2° J'ai indiqué que l'alcool chauffé trente heures à  $180^\circ$ , avec l'anhydride acétique, en présence d'acétate de soude, ne s'éthérifie pas, mais se déshydrate.

A  $116^\circ$ , sous 28 mm., on isole le diène qui, rectifié sur Na, distille à  $213-214^\circ$ , sous 750 mm.

L'analyse m'a donné :

0,1420 substance;  $\text{CO}^2 = 0,4496$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1685$ .

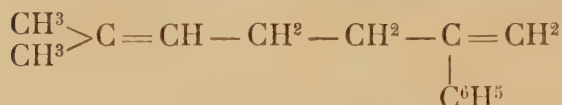
|                    | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{24}$ |
|--------------------|--------|-------------------------------------------|
| C $^0/0$ . . . . . | 86,35  | 86,66                                     |
| H $^0/0$ . . . . . | 13,18  | 13,34                                     |

Cependant, je dois noter que l'indice de réfraction est un peu différent :  $n_D^{10} = 1,45617$ .

L'analyse ne laissant aucun doute sur sa pureté, on ne peut

expliquer cette variation qu'en admettant que la déshydratation, sous l'influence de l'anhydride acétique, ne se fait pas exactement de la même manière et donne naissance à un isomère.

### Phényl-6 Méthyl-2 Heptadiène-2-6



L'action de la méthylhepténone sur le bromure de phénylmagnésium, donne lieu à une réaction assez vive, qui fournit une combinaison soluble dans l'éther. Après traitement habituel, si on ne rectifie pas sous un bon vide, surtout en présence d'une légère acidité acétique, on obtient un mélange d'alcool et d'hydrocarbure.

J'ai signalé précédemment que tous mes essais d'éthérification du phényl méthylhepténol avaient échoué et m'avaient fourni simplement le produit de déshydratation.

L'alcool, chauffé cinq heures à 160°, avec un excès d'anhydride acétique, donne l'hydrocarbure que la distillation sur le sodium achève de purifier. Il bout alors à 140-142°, sous 22 mm.

C'est un liquide d'odeur faible, incolore.

*Analyse.* — Matière: 0,1744;  $\text{CO}^2 = 0,5764$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1477$ .

|                                                               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{18}$ |
|---------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . .                                                 | 90,14  | 90,32                                     |
| H % . . . . .                                                 | 9,41   | 9,67                                      |
| $d_{10} = 0,9205$ $n_D^{13} = 1,53449$ ; $n_D^{10} = 1,53619$ |        |                                           |

*Réfraction moléculaire* :  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . . . 63,03 \\ \text{Calculé} & . . . 62,467 \end{array} \right.$

Le rendement est de 60 %, mais, lors de la rectification, on résinifie environ 20 % de produit.

Ce diméthylheptadiène a été également préparé en chauffant l'alcool, cinq heures à 165°, avec un excès d'acide métaphospho-

rique, mais le produit ainsi obtenu n'a pas exactement les mêmes constantes.

$$\text{Eb}_{10} = 126-128^\circ \quad \text{Eb}_{745} = 245-247^\circ (\text{non corr.})$$

$$d_{10} = 0,9296 \quad n_D^{10} = 1,54346$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . \quad . \quad 63,11 \\ \text{Calculé} & . \quad . \quad 62,467 \end{array} \right.$$

Cependant, l'analyse montre qu'il est pur :

$$0,2180 \text{ substance : } \text{CO}^2 = 0,7195 ; \text{H}^2\text{O} = 0,1890.$$

|                                 | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{18}$ |
|---------------------------------|--------|-------------------------------------------|
| $\text{C}^0/\text{o} . . . . .$ | 90,01  | 90,32                                     |
| $\text{H}^0/\text{o} . . . . .$ | 9,63   | 9,67                                      |

A froid et au bout de quelques heures, le sodium le transforme en un polymère excessivement visqueux, qui a l'aspect de la gélatine.

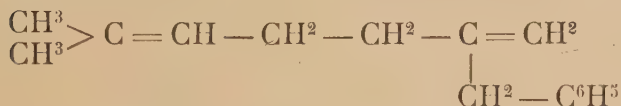
L'exaltation de la réfraction moléculaire qui est de 0,64 pour cet hydrocarbure est comme l'a observé Bruhl<sup>(1)</sup> un phénomène constant pour les corps possédant un système de doubles liaisons conjuguées.

Un autre échantillon qui résultait de la déshydratation spontanée de l'alcool lors de sa préparation, redistillé plusieurs fois sous un mauvais vide, pour augmenter la proportion d'hydrocarbure, puis rectifié sur du sodium, m'a donné des constantes plus différentes encore, mais l'analyse a établi dans ce cas qu'il était souillé par du diphényle.

Ce diène, comme je le montrerai plus loin, ne se cycle pas sous l'action de l'acide oxalique et on le retrouve inaltéré.

Sa constitution résulte de l'oxydation par l'ozone (VII<sup>e</sup> partie.)

#### Benzyl-6 Méthyl-2 Heptadiène-2-6



(<sup>1</sup>) *Berichte* (1907), 40, 1900.

La déshydratation du benzyl méthylhepténol est plus difficile que celle de l'alcool phénylé. Le chauffage avec l'anhydride acétique, six heures à  $170^{\circ}$ , le laisse inaltéré. Mais l'acide métaphosphorique conduit à l'hydrocarbure.

Le lavage de l'huile à l'eau offre quelques difficultés, car, en raison du voisinage des densités, il y a tendance à l'émulsion qui ne se résout que très lentement.

Rectifié sur le sodium il bout à  $101-104^{\circ}$  sous 4 mm. et à  $136-138^{\circ}$  sous 12 mm.

Vers  $120^{\circ}$  sous 4 mm., j'ai séparé un peu de stilbène ( $F = 115^{\circ}$ ) provenant d'une impureté du chlorure de benzyle.

Le diène constitue un liquide assez mobile, à peine coloré en jaune, d'odeur aromatique agréable.

*Analyse.* — Matière;  $0,2599$ ;  $\text{CO}^2 = 0,8547$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2323$ .

|                                     | Trouvé               | Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{20}$ |
|-------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------|
| $\text{C } \frac{0}{100} . . . . .$ | 89,66                | 90,00                                     |
| $\text{H } \frac{0}{100} . . . . .$ | 9,93                 | 10,00                                     |
| $d_{11} = 0,9289$                   | $n_D^{11} = 1,53245$ |                                           |

|                                 |         |        |
|---------------------------------|---------|--------|
| <i>Réfraction moléculaire :</i> | Trouvé. | 66,77  |
|                                 | Calculé | 67,070 |

Il faut noter une légère dépression dans la réfraction moléculaire. L'absence d'exaltation milite en faveur du diène-2-6 et montre que l'oxhydrile ne part pas avec l'hydrogène du  $\text{CH}^2$  benzylique. L'oxydation par l'ozone le confirme.

## QUATRIÈME PARTIE

## COMPOSÉS CYCLIQUES

## CHAPITRE PREMIER

## GÉNÉRALITÉS

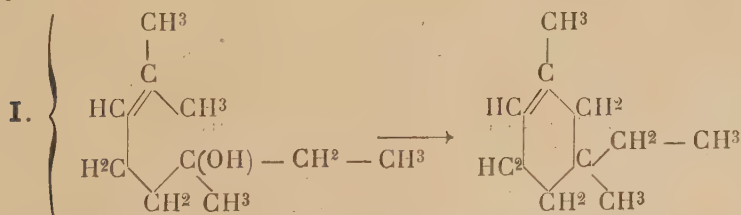
A partir des alcools tertiaires que nous avons préparés, on peut obtenir des hydrocarbures cycliques.

J'avais d'abord utilisé dans ce but l'acide métaphosphorique, déjà employé par Harries et Weil pour former le cyclogéraniolène, mais je n'obtenais, dans tous les cas, que les diènes correspondants.

L'acide oxalique anhydre, au contraire, m'a permis de préparer les carbures cyclés. Il y a donc là un nouvel agent de cyclisation, auquel on n'avait attribué, jusqu'à présent, qu'une aptitude à la déshydratation simple.

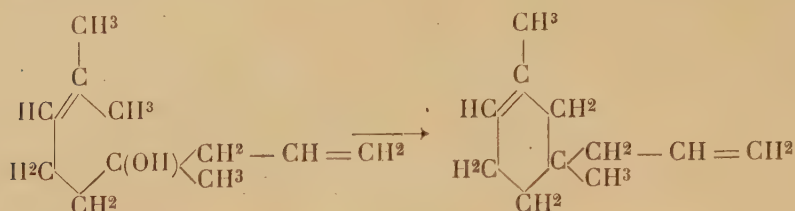
MÉCANISME DE CYCLISATION. — Il y a trois modes de fermeture possibles :

1° La déshydratation peut se faire entre les atomes de carbone 1 et 6 d'après le schéma suivant, dans le cas du dérivé éthylé :

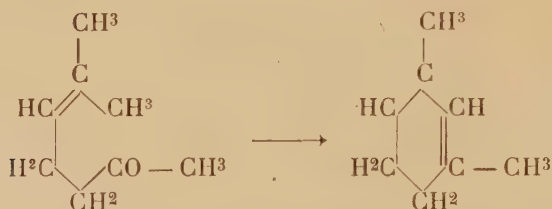


Ce serait un mode de fermeture tout à fait comparable

à celui admis par M. Grignard <sup>(1)</sup> pour le diméthylnonatriène :



semblable aussi à la formation de dihydrométaxylène par déshydratation de la méthylhepténone naturelle, d'après Verley <sup>(2)</sup>.



Disons tout de suite que cette hypothèse ne semble pas pouvoir convenir ici. Outre qu'elle n'explique pas l'absence de cyclisation de l'alcool phénylé, elle ne pourrait justifier la brusque variation des propriétés physiques entre le cyclogéranolène et son homologue supérieur, pas plus que l'obtention de cyclogéranolène, par Harries et Weil.

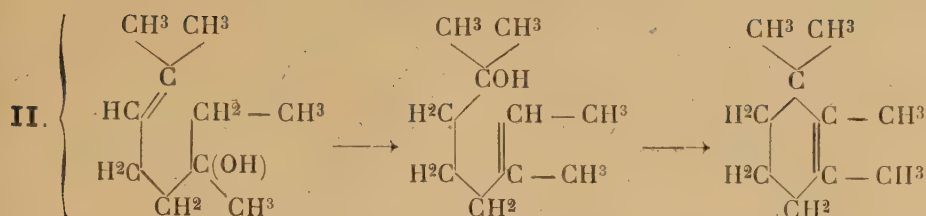
2° Mais, la fermeture cyclique peut se faire suivant un autre processus : la déshydratation se ferait d'abord entre l'atome de carbone 6 et l'un des atomes voisins, puis, la molécule d'eau mise en liberté migrerait sur la double liaison 2, pour partir de nouveau entre 2 et 7, suivant un mécanisme analogue à celui mis en lumière par MM. Barbier et Bouveault <sup>(3)</sup> dans l'isomérisation cyclique de la pseudo-ionone.

Avec le diméthyl-2-6, octène-2, ol-6, nous aurions alors :

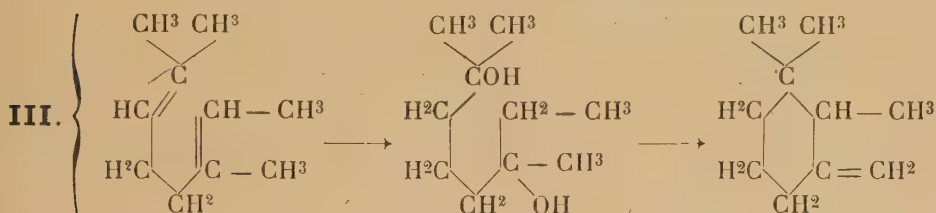
<sup>(1)</sup> Thèse doctorat, Lyon (1901).

<sup>(2)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (1897) [3], 17, 175.

<sup>(3)</sup> *Bull. Soc. Chim.* (1896) [3], 15, 1006.



3<sup>o</sup> Enfin on peut envisager une troisième hypothèse :



L'oxydation par l'ozone de ces hydrocarbures nous a permis de trancher la question.

Ainsi, le dérivé cyclé obtenu à partir de l'alcool benzylé donne, dans ces conditions, très abondamment du formol, ce qui ne peut laisser aucun doute sur la présence d'un groupement  $\text{CH}^2=$ . Il en est de même pour le cyclogéraniolène et le méthylcyclogéraniolène.

Nous adopterons donc la troisième hypothèse, qui, *à priori*, ne semblait pas devoir convenir et qui seule pourtant rend bien compte des phénomènes observés.

Cependant, on sait la difficulté d'obtenir ces composés à l'état de pureté, car sous l'action des agents les plus divers, ils peuvent se transformer par migration de la double liaison en carbures isomères. Et cela expliquerait les conclusions de Tiemann <sup>(1)</sup> qui attribue au cyclogéraniolène la forme d'un  $\alpha$ -dérivé : sous l'influence du permanganate comme oxydant, il a dû déplacer la double liaison pour la faire rentrer à l'intérieur du cycle, et il a trouvé de l'acide  $\beta\beta$ -diméthyladipique dans les produits de coupure.

<sup>(1)</sup> *Berichte* (1893), 26, 2727. — (1898), 31, 881. — (1900), 33, 371.

Nous appellerons au contraire  $\gamma$ -cyclogéranolènes, ceux qui possèdent une double liaison nucléaire <sup>(1)</sup> (semicyclique) et qui n'avaient pas encore été découverts.

Il y avait lieu de se demander si la présence de l'oxhydrile tertiaire était indispensable et si la molécule d'eau de déshydratation importait pour la fermeture cyclique.

Afin d'élucider ce point, j'ai soumis le diméthyl-octadiène à un chauffage, avec de l'acide oxalique anhydre, auquel j'avais ajouté la quantité théorique d'eau correspondant à la déshydratation de l'alcool. A 150°, une réaction nette s'est déclarée et après cinq heures de chauffage, la cyclisation était complète.

Mais alors, cette molécule d'eau que MM. Barbier et Bouveault mettent en jeu dans l'isomérisation cyclique de la pseudo-ionone est-elle, elle-même, indispensable? Justifie-t-elle l'emploi d'acide sulfurique ou phosphorique hydratés? Vraisemblablement non, et l'on peut aussi bien admettre que le radical acide se fixe en 2 pour s'éliminer ensuite avec l'hydrogène de l'atome 7 et provoquer la fermeture de la chaîne. J'ai montré, en effet, dans le cas du diméthyl-octadiène que l'acide oxalique anhydre, en l'absence de toute trace d'eau et bien qu'il n'y ait pas cette fois réaction apparente, provoque encore la cyclisation.

L'acide pyrophosphorique, lui aussi, donne l'hydrocarbure cyclique et il en est de même, comme je l'ai indiqué plus loin, de l'acide sulfurique à 70 % ou de l'acide orthophosphorique de densité = 1,7.

Je dois ajouter, enfin, que l'acide oxalique en solution à 20 %, dont les propriétés déshydratantes ont déjà été signalées, donne l'hydrocarbure diéthylénique, mais celui-ci, même

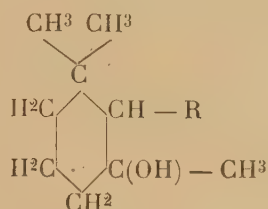
(1) Nous adoptons ici la nomenclature proposée par M. Grignard (Congrès de l'A. F. A. S., 1910), qui a l'avantage de s'appliquer avec la même précision à tous les groupements fonctionnels. Tout groupement fonctionnel (ou double liaison) qui fait partie du cycle est *intranucléaire*; s'il est directement attaché au cycle, il est *nucléaire*; enfin, s'il est fixé à un carbone ne faisant pas partie du cycle, il est *extranucléaire*.

rectifié plusieurs fois sur le sodium, présente constamment les constantes suivantes :

$$n_D^{13} = 1,45305 \quad d_{12} = 0,8160$$

qui prouvent qu'il y a en formation simultanée d'hydrocarbure cyclique, que la distillation fractionnée se montre impuissante à séparer. Il résulte de là que ce procédé ne saurait être employé pour préparer nos diènes à l'état pur.

Dans l'espoir d'obtenir des alcools cyclés de la forme :



J'ai utilisé l'acide sulfurique à 70  $\frac{0}{0}$ , correspondant à peu près à la concentration minimum, nécessaire pour dissoudre l'alcool.

Dans 120 grammes de cet acide refroidi à  $-15^\circ$ , j'ai fait tomber goutte à goutte et en agitant constamment 20 grammes de l'alcool éthylique.

Il s'est développé une coloration rouge qui s'est foncée peu à peu. J'ai laissé revenir, lentement, le mélange à la température ordinaire. Il s'est alors séparé à la surface une huile peu colorée que j'ai décantée et neutralisée avec du bicarbonate de soude. De plus, la solution acide versée sur de la glace a été épuisée plusieurs fois à l'éther, la solution étherée neutralisée, puis l'éther distillé. Le tout a été rectifié et j'ai ainsi isolé un liquide bouillant à  $163-166^\circ$  sous 746 mm. Purifié par une nouvelle distillation il passe à  $164-165^\circ$ . Ses constantes sont les suivantes :

$$n_D^{13} = 1,46563 \quad d_{12} = 0,8380$$

Il est aisé de l'identifier avec le triméthyl méthène cyclohexane que j'ai obtenu par d'autres voies.

Il reste dans le ballon un résidu faible à peine coloré en jaune, qui distille vers  $300^\circ$  et que je n'ai pas étudié.

Dans ces conditions, il ne m'a donc pas été possible de préparer l'alcool cyclé correspondant.

Voici, pour le diméthylacténo!, les résultats de ces essais rassemblés dans le tableau suivant :

| Réactifs                                                                                           | Densités                  | Indices                                  | Eb 740-730 | Résultats                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------------------------|------------|------------------------------|
| Diméthylacténo!<br>+ PO <sup>3</sup> H                                                             | d <sub>12</sub> = 0,7918  | n <sub>D</sub> <sup>45</sup> = 1,45245   | 165-166°   | Diène                        |
| Diméthylacténo!<br>+ solution C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> 20 0/0                  | d <sub>12</sub> = 0,8160  | n <sub>D</sub> <sup>43</sup> = 1,45305   | 164-166°   | Diène mél.<br>de cyclique    |
| Diméthylacténo!<br>+ C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> anhydre                          | d <sub>11</sub> = 0,8320  | n <sub>D</sub> <sup>44</sup> = 1,46114   | 164-165°   | Hydrocarbure<br><br>cyclique |
| Diméthylactadiène<br>+ C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O hydratation | d <sub>11</sub> = 0,8312  | n <sub>D</sub> <sup>44</sup> = 1,46414   | 164-165°   |                              |
| Diméthylactadiène<br>+ C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> H <sup>2</sup> anhydre                        | d <sub>11</sub> = 0,8321  | n <sub>D</sub> <sup>44</sup> = 1,46404   | 164-165°   |                              |
| Diméthylacténo!<br>+ PO <sup>3</sup> H <sup>3</sup>                                                | d <sub>12</sub> = 0,8325  | n <sub>D</sub> <sup>42</sup> = 1,46506   | 164-166°   |                              |
| Diméthylacténo!<br>+ P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> H <sup>4</sup>                                  | d <sub>115</sub> = 0,8310 | n <sub>D</sub> <sup>4405</sup> = 1,46405 | 165-167°   |                              |
| Diméthylacténo!<br>+ SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> à 70 0/0                                       | d <sub>12</sub> = 0,8330  | n <sub>D</sub> <sup>43</sup> = 1,46563   | 165-166°   |                              |

Ces composés ont une densité supérieure aux carbures diéthyléniques correspondants.

Ils n'absorbent que très faiblement le brome en solution chloroformique. En utilisant cette propriété pour leur purification, j'ai montré qu'ils étaient parfaitement exempts des diènes.

Il convient de remarquer que la méthylhepténone pouvant être obtenue par synthèse, leur formation constitue une synthèse totale de ces composés.

Il ne m'a pas été possible de préparer de dérivé nitrosé cristallisé par la méthode Wallach <sup>(1)</sup>, comme pour le cyclo-

(1) *Liebigs Annalen* (1902), 324, 102.

géraniolène, mais la double liaison nucléaire et l'introduction de substituants suffisent à expliquer cet échec.

ANOMALIES DE RÉFRACTION. — Je dois, en outre, signaler qu'ils ont une réfraction moléculaire supérieure à la normale, et l'écart est d'autant plus grand que le radical soudé au cycle est plus long.

Mais, pour le moment, il n'y pas lieu de s'arrêter à cette anomalie qui, au contraire, pourrait militer en faveur de leur constitution. Eisenlohr <sup>(1)</sup> a montré, en effet, qu'une double liaison semicyclique (nucléaire) exalte la réfraction.

Si la liaison éthylénique était à l'intérieur du cycle (intra-nucléaire) c'est une dépression de la réfraction moléculaire que nous aurions dû constater.

---

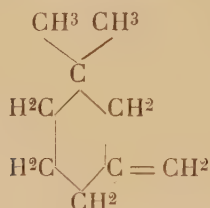
<sup>(1)</sup> *Spektrochemie org. Verbindungen* (1912), 145, et O. Wallach, *Liebigs Annalen* (1908), 368, 36.

## CHAPITRE II

## CYCLOGÉRANIOLÈNES

 $\gamma$ -Cyclogéraniolène

Ou : Diméthyl-3-3 Méthène-1 Cyclohexane.



L'acide oxalique anhydre agissant vers 140-150° sur le diméthylhepténol m'a conduit à cet hydrocarbure.

Rectifié sur le sodium, il bout à 138-141° sous 739 mm.

Il a une odeur agréable de cymène.

*Analyse.* — Matière : 0,1536; CO<sup>2</sup> = 0,4901; H<sup>2</sup>O = 0,1783.

|                                         | Trouvé | Calculé pour C <sup>9</sup> H <sup>16</sup> |
|-----------------------------------------|--------|---------------------------------------------|
| C <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . . | 86,80  | 87,01 ✓                                     |
| H <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . . | 12,87  | 12,99                                       |

J'ai déterminé :

$$d_{10} = 0,8013; d_{16,5} = 0,7970 \quad n_D^{10} = 1,44837$$

$$\text{Réfraction moléculaire: } \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé: } 41,47 \\ \text{Calculé: } 41,022 \end{array} \right. \quad \Delta Rm = 0,45$$

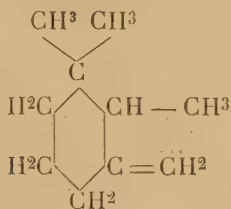
Il est identique au composé que Harriès et Weil<sup>(1)</sup> disent avoir préparé au moyen de l'acide métaphosphorique (Phosphorsäure geschmolzener); or, ce réactif en excès m'a toujours conduit à l'hydrocarbure diéthylénique. Il est alors probable que ces auteurs ont employé un acide mal fondu, contenant

(<sup>1</sup>) *Berichte* (1904), 17, 845.

une certaine proportion de pyro., lequel possède, comme je l'ai montré, une action cyclisante marquée.

### Méthyl $\gamma$ -Cyclogéranolène

Ou : Triméthyl-2-3-3 Méthène-1 Cyclohexane



Lorsqu'on chauffe le diméthyl octénol avec son poids d'acide oxalique anhydre, une réaction violente se déclare vers 140-145°; le liquide se colore légèrement en brun et à l'extrémité du tube servant de réfrigérant on perçoit une odeur menthée agréable.

Après un chauffage d'une heure et demie on entraîne par un courant d'anhydride carbonique. L'huile lavée à l'eau, décantée et rectifiée sur le sodium, passe entièrement à 164°, sous 738 mm.

Le rendement dépasse 70 %.

C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur menthée agréable; soluble dans l'éther, mais peu dans l'alcool méthylique ou éthylique.

*Analyse.* — Matière : 0,1849; CO<sub>2</sub> = 0,5874; H<sub>2</sub>O = 0,2162.

|               | Trouvé | Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> |
|---------------|--------|----------------------------------------------|
| C % . . . . . | 86,64  | 86,95                                        |
| H % . . . . . | 12,99  | 13,04                                        |

Ses constantes sont les suivantes :

$$d_{11} = 0,8320 \quad n_D^{15} = 1,46274; \quad n_D^{11} = 1,46414$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé : } 45,80 \\ \text{Calculé : } 45,635 \end{cases} \quad \Delta Rm = 0,17$$

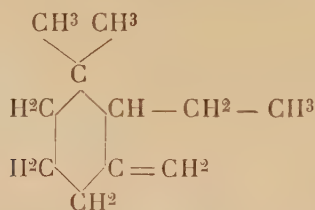
J'ai essayé de préparer un dérivé nitrosé par la méthode de Wallach :

Après avoir dissous 1 gr. d'hydrocarbure dans 2 gr. d'acide acétique glacial, j'ai ajouté 0,8 gr. de nitrite d'amyle fraîchement préparé; puis, j'ai fait tomber goutte à goutte, en refroidissant, 1,2 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique fumant. Le mélange s'est coloré en vert clair, mais je n'ai pas noté de réaction apparente. En abandonnant le liquide à lui-même, il n'y a pas eu cristallisation; l'addition d'eau n'a déterminé aucune précipitation.

L'huile fut alors extraite à l'éther, mais par évaporation rien n'a cristallisé; il restait une masse excessivement visqueuse, jaune d'or et d'odeur de bois de hêtre prononcée.

### Ethyl $\gamma$ -Cyclogéraniolène

*Ou : Diméthyl-3-3 Ethyl-2 Méthène-1 Cyclohexane*



L'action de l'acide oxalique anhydre sur le diméthyl nonénol a été réalisée absolument dans les mêmes conditions que pour ses homologues inférieurs et présente les mêmes particularités.

Après traitement habituel et rectification sur le sodium, l'hydrocarbure cyclique bout à 182-184° sous 745 mm.

*Analyse.* — Matière : 0,1902; CO<sup>2</sup> = 0,6033; H<sup>2</sup>O = 2240.

|               | Trouvé | Calculé pour C <sup>11</sup> H <sup>20</sup> |
|---------------|--------|----------------------------------------------|
| C % . . . . . | 86,50  | 86,84                                        |
| H % . . . . . | 13,08  | 13,15                                        |

J'ai trouvé :

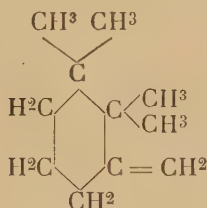
$$d_{10} = 0,8160 \quad n_D^{40} = 1,46235$$

Réfraction moléculaire :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé : } 51,24 \\ \text{Calculé : } 50,238 \end{array} \right. \Delta R_m = 1,01$

J'ai essayé aussi de préparer le dérivé nitrosé. J'ai constaté que l'action de l'acide nitrique était plus violente que pour le terme inférieur, mais je n'ai rien séparé de cristallisé.

### Diméthyl $\gamma$ -Cyclogéraniolène

Ou : Tétraméthyl-2-2-3-3 Méthène-1 Cyclohexane



Si l'on chauffe le triméthyl-2-6-7 octène-2 ol-6 d'abord modérément cinq heures à  $130^\circ$ , puis une heure vers  $160^\circ$ , avec l'acide oxalique on obtient un hydrocarbure qui, redistillé sur le sodium, bout à  $181-183^\circ$  sous 756 mm.

A  $173-174^\circ$  on sépare un peu de méthylhepténone dont il est difficile d'empêcher la formation.

Ce composé cyclique est un liquide incolore et mobile, qui possède l'odeur forte des hydrocarbures de cette série.

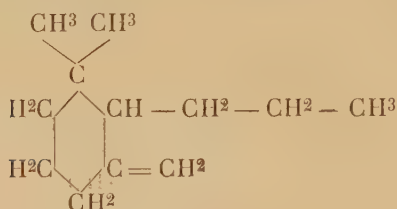
Analyse. — Matière : 0,2110 ;  $\text{CO}^2 = 0,6701$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2481$ .

|                  | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{20}$ |
|------------------|--------|-------------------------------------------|
| C $\%$ . . . . . | 86,60  | 86,84                                     |
| H $\%$ . . . . . | 13,07  | 13,15                                     |

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{11} = 0,8246 \quad n_D^{12} = 1,46275$$

Réfraction moléculaire :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé : } 50,75 \\ \text{Calculé : } 50,238 \end{array} \right. \Delta R_m = 0,51$

**Propyl  $\gamma$ -Cyclogéraniolène***Ou : Diméthyl-3-3 Propyl-2 Méthène-1 Cyclohexane*

J'ai obtenu cet hydrocarbure à partir du diméthyl-2-6 décène-2 ol-6.

L'acide oxalique, vers 150°, produit une réaction vive. A l'extrémité du tube réfrigérant, on perçoit un dégagement gazeux, vraisemblablement un mélange d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique provenant d'une décomposition partielle de l'acide oxalique, et aussi d'un peu de butane formé par dédoublement cétonique de l'alcool.

La réaction est terminée au bout de trois heures et demie.

A la distillation, la portion principale passe à 83-85° sous 12 mm.

J'ai complété la purification en rectifiant sur le sodium et j'ai séparé finalement un liquide mobile, d'odeur assez agréable d'herbe verte, qui bout à 200-202° sous 741 mm.

*Analyse.* — Matière: 0,2329;  $\text{CO}^2 = 0,7384$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2781$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{22}$ |
|---------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . . | 86,50  | 86,74                                     |
| H % . . . . . | 13,26  | 13,25                                     |

J'ai déterminé :

$$d_{10} = 0,8126 \quad n_D^{1005} = 1,46176$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé : } 56,14 \\ \text{Calculé : } 54,841 \end{array} \right. \Delta R_m = 1,30$$

La rectification sur le sodium est nécessaire pour enlever

complètement la méthylhepténone et il est facile de suivre au réfractomètre la marche de la purification.

Dans l'espoir de diminuer l'importance de ces réactions secondaires, j'ai tenté la cyclisation à plus basse température. L'alcool ne fut chauffé qu'à 125-135°, mais pendant cinq heures. Dans ces conditions, j'obtins bien le même produit que précédemment, mais la proportion des impuretés ne fut pas diminuée.

J'essayai alors un autre agent de cyclisation :

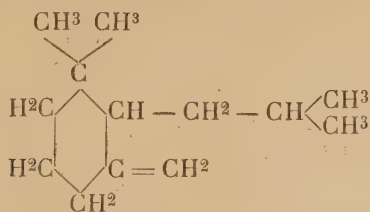
L'alcool fut chauffé à vive ébullition pendant deux heures au réfrigérant ascendant avec deux fois son poids d'acide orthophosphorique de densité 1,7 : l'huile surnageante jaunit, tandis que l'acide phosphorique se colora légèrement en rouge.

L'huile entraînée par un courant d'anhydride carbonique fut décantée et lavée. J'obtins ainsi un liquide bouillant à 200-203° sous 745 mm.

Ce corps est identique au précédent, mais le rendement ne s'est pas amélioré.

### Isobutyl $\gamma$ -Cyclogéraniolène

*Ou : Diméthyl-3-3 Isopropyl-2. Méthène-1 Cyclohexane*



Je l'ai préparé par cyclisation de l'isoamyl méthylhepténol au moyen de l'acide oxalique ; malgré la grosseur de la molécule la réaction est aussi vive.

On aboutit finalement à une huile qui, rectifiée deux fois sur le sodium, bout à 212-213° sous 742 mm.

C'est un liquide incolore, mobile, mais d'odeur assez faible.

*Analyse.* — Matière : 0,1483;  $\text{CO}^2 = 0,4727$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1772$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{24}$ |
|---------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . . | 86,93  | 86,66                                     |
| H % . . . . . | 13,27  | 13,34                                     |

On a en outre :

$$d_{11} = 0,8112 \quad n_D^{11} = 1,46086$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé : } 60,71 \\ \text{Calculé : } 59,444 \end{cases} \Delta Rm = 1,27$$

On pouvait se demander si cette exaltation n'était pas fonction d'une impureté; si elle n'était pas due, par exemple, à la présence du diène, lequel possédant la même formule brute ne pourrait être décelé par l'analyse <sup>(1)</sup>.

Me basant sur une propriété que j'ai déjà signalée, j'ai traité cet hydrocarbure par un excès d'une solution chloroformique de brome; dans ces conditions, le composé cyclé demeure presque inaltéré, tandis que l'halogène se fixe surtout sur le dérivé diéthylénique. La coloration, rose au début, ne tarde pas à devenir violacée, puis vire au bleu. Le chloroforme est évaporé dans le vide et l'huile est rectifiée : la presque totalité distille entre 210 et 211° et il reste un résidu brun, qui se décompose avec perte d'acide bromhydrique.

Pour éliminer les traces d'hydracide qu'elle contient, la fraction 210-212° a été soumise à un traitement à la pyridine, puis rectifiée sur le sodium.

L'hydrocarbure ainsi séparé distillait entre 211 et 212°.

La détermination de ses constantes m'a donné :

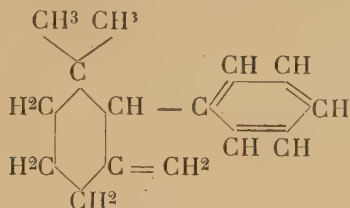
$$d_{11'} = 0,8123 \quad n_D^{10'5} = 1,46086$$

Il est donc absolument identique au produit primitif, et ces constantes sont bien celles du produit pur.

(1) Les diènes n'ont pas d'exaltation, mais une réfraction moléculaire plus élevée.

Phényl  $\gamma$ -Cyclogéraniolène

Ou : Diméthyl-3-3 Phényl-2 Méthène-1 Cyclohexane



Le méthyl-2, benzyl-6 heptène-2 ol-6, chauffé avec l'acide oxalique à  $140^{\circ}$ , se colore fortement en brun, mais ne donne pas lieu à une réaction apparente.

Pour purifier complètement l'hydrocarbure résultant de la réaction, je l'ai distillé sur le sodium. Cette distillation provoque une polymérisation partielle du produit.

Il bout à  $105-107^{\circ}$ , sous 5 mm.

Il est légèrement visqueux, à peine coloré en jaune et d'odeur douce, faiblement aromatique.

Vers  $130^{\circ}$  (sous 5 mm.), on sépare une petite quantité d'un corps cristallisé fondant à  $115^{\circ}$  : c'est du stilbène dont l'identification a été faite au chapitre des alcools.

*Analyse.* — Matière : 0,2280;  $\text{CO}^2 = 0,7536$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2032$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{20}$ |
|---------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . . | 90,10  | 90,00                                     |
| H % . . . . . | 9,90   | 10,00                                     |

Les constantes de cet hydrocarbure cyclique sont :

$$d_{44} = 0,9403 \quad n_D^{44} = 1,53117$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé : } 65,82 \\ \text{Calculé : } 65,363 \end{cases} \quad \Delta R_m = 0,46$$

L'ozonisation (VII<sup>e</sup> Partie) permet de lui attribuer avec certitude la même constitution qu'aux hydrocarbures précédents.

Comme dans le cas des dérivés éthylés et propylés, j'ai tenté de préparer un nitrosate cristallisé, mais je n'ai réussi qu'à séparer une huile jaune, très visqueuse et fortement odorante.

### Essais de cyclisation du phényl méthylhepténol.

A partir de cet alcool, j'ai tenté de préparer un composé cyclique. Mes essais de cyclisation ont porté soit sur l'alcool, soit sur le diène : en aucun cas je n'ai obtenu de dérivé cyclé. Mais cet échec constitue un argument en faveur de la formule de nos cyclogéraniolènes.

Voici le détail de quelques expériences :

1° 10 grammes d'alcool ont été chauffés avec 6 grammes d'acide oxalique anhydre à 140° pendant trois heures. On constate une légère ébullition, mais l'huile ne se colore pas.

A la rectification on sépare à 138-142° sous 22 mm. un liquide encore souillé par un peu d'alcool ; pour l'avoir pur on le redistille sur le sodium.

Mobile et d'odeur faible, il bout à 139-140° sous 22 mm.

Ses constantes sont :

|                   |                      |                                                         |
|-------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|
| $d_{10} = 0,9280$ | $n_D^{13} = 1,53952$ | $n_D^{10} = 1,54166$                                    |
|                   | Trouvé               | Calculé pour le dérivé cyclé      Calculé pour le diène |
| Rm. . . . .       | 63,05                | 60,760      62,467                                      |

Comme on le voit, la réfraction moléculaire correspond au diène avec une exaltation de 0,58 pour les doubles liaisons conjuguées, et la comparaison de ses constantes avec celles du diène, ne fait que confirmer l'absence de cyclisation.

2° Le méthyl phényl heptadiène obtenu par déshydratation de l'alcool dans un mauvais vide, chauffé dix heures à 160° avec son poids d'acide oxalique anhydre, donne une huile peu colorée, qui, distillée dans le vide sur le sodium, passe intégralement à 126-127° sous 12 mm. Mais, dans ce cas aussi, l'examen de ses constantes montre que le diène est demeuré inaltéré, ce qui nous conduit aux mêmes conclusions que précédemment :

*Le phényl-6 méthyl-2 heptène-2 ol-6 ne fournit pas d'hydrocarbure cyclique.*

## CINQUIÈME PARTIE

## HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES ALCOOLS

## CHAPITRE PREMIER

Afin de prouver l'existence des doubles liaisons dans les alcools précédemment obtenus, je les ai traités par l'hydrogène.

**1° Méthode de Sabatier et Senderens modifiée.**

C'est vers 1902 que MM. Sabatier et Senderens ont fait connaître leur belle méthode d'hydrogénation, si féconde en résultats. Cependant, la température relativement élevée où se font ces réductions peut, pour certains corps à structure fragile, amener des isomérisations, des déshydratations ou des décompositions.

Enklaar<sup>(1)</sup> a déjà hydrogéné le diméthyl octénol par cette méthode, qui consiste, comme l'on sait, à faire passer un mélange d'alcool en vapeurs et d'hydrogène sur du nickel réduit au voisinage de 300°. Il signale la formation d'une quantité notable de diméthyl octane à côté du diméthyl octanol. Aussi, telle quelle, cette méthode semblait ne pas devoir convenir pour nos alcools encore plus condensés en carbone et dont les termes supérieurs bouillant très haut se polymérisent facilement.

Mais, je l'ai modifiée en opérant sous pression réduite avec rentrée d'hydrogène, ce qui m'a permis de réaliser des réductions à des températures plus basses, généralement voisines du point d'ébullition de la substance dans le vide, et mes résultats

(1) *Rec. trav. chim. Pays-Bas* (1908), 415.

mettent en évidence les avantages de cette introduction du vide dans l'hydrogénation catalytique.

Je dois signaler un autre exemple de catalyse dans le vide, mais qui n'est pas très comparable puisqu'il s'agit d'une déshydratation : c'est en opérant sous pression réduite que MM. Grignard et Courtot<sup>(1)</sup> ont déshydraté sur l'alumine le benzofulvanol. Plus récemment, MM. Moureu et Mignonac<sup>(2)</sup> se sont aussi aidés du vide pour l'oxydation catalytique des alcools.

APPAREIL : Il était ainsi constitué :

1° Un gazomètre contenant de l'hydrogène électrolytique.  
2° Un flacon laveur qui contient une solution acide de permanganate de potasse et évite la liaison directe du gazomètre avec l'appareil de purification.

3° Une tube de verre alumineux de 60 cm. de longueur environ, dans lequel j'ai introduit une toile de cuivre roulée en spirale, qui présente une surface de contact considérable. Il est porté au rouge par une grille. Il sert à enlever les traces d'oxygène que contient l'hydrogène électrolytique.

4° Un tube à boules de Liebig, renfermant une solution concentrée de potasse et servant de compte bulles en même temps qu'il arrête la vapeur d'eau entraînée.

5° Un tube de 65 cm. de long, rempli de potasse finement concassée et qui sert à dessécher l'hydrogène.

6° Un petit ballon de 35 cm<sup>3</sup> à tubulure latérale, chauffé au bain d'huile. Il est muni d'un bouchon à trois trous, pour introduire un thermomètre, une boule à brome et un tube capillaire d'arrivée d'hydrogène dont on règle le débit au moyen d'une pince à vis.

Dans ce ballon on introduit la substance à hydrogéner. La tubulure latérale se rend dans :

7° Le laboratoire à catalyse; tube de verre alumineux, étiré et courbé à son extrémité pour recueillir le liquide. Il renferme

(1) *C. R.* (1915), 160, 500.

(2) *Bull. Soc. Chim.* (1920), 27, 895.

le catalyseur préparé comme il est dit plus loin. Un thermomètre plonge à l'intérieur du tube qui est placé dans un four légèrement incliné, à chauffage électrique par résistances. Un autre thermomètre indique aussi la température intérieure du four.

8° Ballon de 50 cm<sup>3</sup>, à tubulure latérale, dans lequel se rend l'extrémité étirée du tube à catalyse. Il est refroidi par un mélange réfrigérant. Les gaz qui s'échappent se rendent dans :

9° Petit barboteur de 30 cm<sup>3</sup>, contenant de l'eau ou mieux SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>, surmonté d'un tube à boules, relié à une canalisation de vide.

PRÉPARATION DU CATALYSEUR. — Pour augmenter la surface de contact, l'emploi de la ponce nickelée m'a paru préférable.

Je suis parti du nitrate de nickel pur, que j'ai précipité par une solution de soude pure en quantité exactement théorique.

L'hydrate de nickel séparé par filtration est lavé à l'eau bouillante pour éliminer complètement le nitrate de soude.

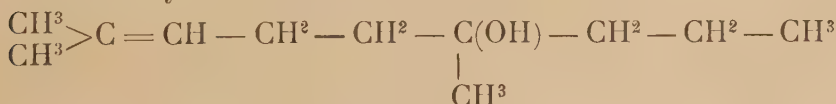
Dans cette bouillie épaisse, j'ai incorporé par agitation mécanique de la ponce finement granulée, calcinée au préalable pour la débarrasser de quelques impuretés organiques. Après dessiccation à l'étuve, à 140°, j'ai procédé à la réduction dans le tube même qui doit servir à la catalyse, entre 270-290° suivant les indications de Brunel (1).

J'ai obtenu ainsi une ponce noire qui a été conservée dans une atmosphère d'hydrogène.

**Hydrogénation dans le vide du méthyl et du propyl-méthylhepténols.** — De cette façon, j'ai réussi à transformer le diméthyl-2-6 heptène-2 ol-6 :



et le diméthyl-2-6 nonène-2 ol-6 :



(1) *Ann. Chim. Phys.* [8] (1905), 205.

en alcools saturés correspondants (chapitre II) sans former d'hydrocarbures, en opérant à 90-95° sous 15 mm.

Le propyl méthylhepténol ainsi préparé était absolument identique à celui que m'a donné l'hydrogénation catalytique au noir de platine et qui est décrit plus loin.

Mais, comme dans ces conditions il était difficile de se mettre rigoureusement à l'abri de toute rentrée d'air, l'activité du catalyseur fut de courte durée.

Je me propose de reprendre ces essais et d'appliquer cette modification à l'hydrogénation de molécules délicates que l'on ne saurait tenter à la pression ordinaire. Ce nouveau procédé offre l'avantage de ne pas provoquer de surchauffe, et par suite de polymérisations pour les termes supérieurs bouillant très haut, puisque la réduction commence déjà à une température légèrement inférieure au point d'ébullition dans le vide de la substance.

En outre, dans le cas particulier de nos alcools, ce procédé est beaucoup plus rapide que celui au noir de platine, même très actif.

Peut-être aussi, peut on espérer, en se plaçant dans ces conditions nouvelles, et à une température convenable, modérer et orienter l'hydrogénation de certaines molécules, bloquer par exemple dans une substance les doubles liaisons aliphatiques sans toucher au noyau.

Le mécanisme de ces réductions peut s'expliquer par la formation de composés intermédiaires, souvent hypothétiques il est vrai, dus à l'occlusion d'hydrogène, c'est-à-dire à la formation d'une sorte de combinaison de l'hydrogène et du métal, et d'après l'hypothèse de Vant Hoff, l'hydrogène qui s'échappe de ces hydrures métalliques transitoirement formés se trouvant sous forme atomique et non moléculaire aurait une activité beaucoup plus grande. Le vide semblerait encore faciliter la destruction de ces hydrures.

## 2° Méthode au noir de platine.

Pour comparer, j'ai eu recours à une méthode d'hydrogénation plus douce, basée sur l'emploi du noir de platine; comme elle permet d'opérer à la température ordinaire, on évite ainsi des transpositions, aussi, elle est particulièrement intéressante pour les combinaisons facilement destructibles, mais elle offre l'inconvénient de nécessiter un catalyseur fort coûteux.

Avant d'aborder l'étude des corps que j'ai ainsi obtenus, je retracerai très brièvement l'historique de cette méthode, déjà si féconde en résultats, et qui ouvre encore à l'heure actuelle un vaste champ à l'activité des chimistes.

C'est Fokin<sup>(1)</sup> en Russie, en 1906, qui le premier, utilisa d'une façon systématique le noir de platine comme catalyseur d'hydrogénation : il réussit ainsi à transformer de nombreux acides éthyléniques en produits saturés, mais, d'après lui, le noyau benzénique n'est pas réduit.

Cependant, on connaissait depuis longtemps ces propriétés particulières du platine. Déjà, en 1838, Kuhlmann<sup>(2)</sup> avait montré la réduction en ammoniacque des oxydes de l'azote, par le platine et l'hydrogène; de même, l'hydrogénation de l'acide cyanhydrique sec avait fourni à Debus<sup>(3)</sup> en 1863 de la méthylamine, et, en 1874, Wilde<sup>(4)</sup> avait à froid fixé de l'hydrogène sur l'acétylène, le propylène et l'éthylène.

Peu après les travaux de Fokin, Willstätter<sup>(5)</sup> au moyen du noir de platine bloque les liaisons éthyléniques de composés, tels que géraniol, phytène, alcool érucique, alcool oléique et cholestérine.

En 1909, Vavon<sup>(6)</sup> dans les mêmes conditions fixe de l'hy-

(1) *Journ. Soc. phys. chim. R.* (1906), 38, 855.

(2) *C. R.* (1838), 17, 1107.

(3) *Journ. of chem. Soc.* (1863), 16, 249.

(4) *Berichte* (1874), 7, 352.

(5) *Berichte* (1908), 44, 1475.

(6) *C. R.* (1909), 149, 197.

drogène sur les terpènes : le pinène, le camphène, le limonène et sur les acides maléique, fumarique, cinnamique et érucique.

Au moyen du noir de platine, Schmidt et Fischer<sup>(1)</sup> transforment le phénantrène en dihydrure, tandis que par le noir de palladium, Breteau<sup>(2)</sup> prépare les tétra et octahydrures.

Vavon<sup>(3)</sup>, en 1911, étudie la réduction de nombreux aldéhydes et cétones et obtient ainsi les alcools correspondants.

En 1912, Willstätter<sup>(4)</sup> montre que la réduction du noyau benzénique est possible en présence de noir de platine, et il hydrogène le benzène, le toluène, le xylène, le phénol, l'aniline, le pyrrol et la naphthaline. En 1915, Courtot<sup>(5)</sup> applique cette méthode d'hydrogénation à ses benzofulvanols.

Enfin, tout récemment, MM. R. Locquin et Sung Wou-seng<sup>(6)</sup>, transforment, de la même manière, leurs alcools tertiaires acétyléniques en alcools saturés.

PRÉPARATION DU CATALYSEUR.— Le noir de platine peut être préparé, soit en réduisant par le zinc, ou mieux par le magnésium, les solutions acides de chlorure platinique<sup>(7)</sup>, soit en traitant le chlorure de platine par l'alcool et les alcalis, soit en réduisant le sel de platine par le formiate de sodium, soit en effectuant la réduction à l'aide de la glycérine et de la potasse<sup>(8)</sup> ou bien par le glucose en solution alcaline.

Mais, on obtient ainsi des noirs, qui, s'ils peuvent convenir pour réaliser des oxydations, sont peu robustes pour la catalyse en hydrogénation. Le noir préparé par réduction du chlorure de platine par l'hydrazine, ou celui résultant de la calcination du chloroplatinate d'ammoniaque se montrent aussi sensiblement inactifs.

(1) *Berichte* (1908), 41, 4225.

(2) Thèse doctorat, Paris (1911).

(3) Thèse doctorat, Paris (1913).

(4) *Berichte* (1912), 45, 1471.

(5) Thèse doctorat, Nancy (1915).

(6) *C. R.* (1922), 1427.

(7) Bottger, *J. prakt. chem.* (1870), 21, 137.

(8) Idrawkowitch. *Bull. Soc. Chim* (1876) [2], 25, 198.

Mais, il n'en est plus de même si l'on s'adresse à la méthode de Mac Dermotte<sup>(1)</sup> qui consiste à réduire une solution de chlorure de platine à 5 % par l'aluminium, ou mieux à la méthode de Lœw<sup>(2)</sup> qui utilise la réduction du chlorure platinique en milieu alcalin par le formol. C'est ce dernier procédé que j'ai employé. Cependant pour certains échantillons, comme la filtration était extrêmement pénible, j'ai utilisé la modification de Courtot, qui consiste à flocculer le noir par une légère acidification chlorhydrique; mais, on peut y remédier aussi, si, après avoir jeté le catalyseur sur filtre, on l'abandonne plusieurs heures à l'air; les eaux de lavage ne sont plus ensuite colorées en noir.

Voici le détail du mode opératoire :

Le platine est chauffé au bain-marie avec de l'eau régale. On évapore presque jusqu'à siccité. On reprend plusieurs fois par de l'eau en maintenant une forte acidité chlorhydrique. Finalement, on évapore à sec pour éliminer complètement les produits nitreux.

On dissout le chlorure ainsi obtenu dans son poids d'eau. Pour 10 parties de sel platinique, on ajoute 15 parties de formaldéhyde à 40 %. On refroidit et on laisse tomber goutte à goutte une solution de 10 parties de soude dans son poids d'eau. Il est nécessaire d'agiter constamment et d'éviter soigneusement toute élévation de température, sinon on obtient à côté d'un noir peu actif, des grumeaux de platine. On abandonne douze heures.

On verse le tout sur un filtre, on lave pour entraîner la plus grande partie des sels et l'on arrête le lavage dès que le liquide filtrant se colore en noir foncé. On attend cinq à six heures, et on peut alors continuer à laver. Lorsque les eaux ne donnent plus du tout la réaction du chlore, on sèche le métal dans le vide sulfurique.

REMARQUES. PRÉCAUTIONS. — Comme il convient d'éviter

(<sup>1</sup>) *Am. Chem. Soc.* (1910), 32, 366.

(<sup>2</sup>) *Berichte* (1890), 23, 289.

soigneusement toute trace d'halogène, il est prudent pour les dérivés du phénylbromure et du benzylchlorure de magnésium, de les débarrasser des traces de produits halogénés en les chauffant avec un peu de potasse alcoolique.

D'ailleurs, lorsque l'hydrogénation se ralentissait par suite d'un empoisonnement partiel du ferment chimique, il m'a suffi généralement d'introduire quelques décigrammes de noir pour la faire repartir, ou bien encore de laisser reposer un jour ou deux, si l'arrêt était dû à la fatigue du catalyseur.

J'ai remarqué, en outre, que, surtout dans le cas d'alcool comme solvant, il peut être avantageux, pour réactiver le catalyseur, de réchauffer le mélange en plaçant le flacon dans un bain-marie tiède, car la vitesse d'absorption croît avec la température.

J'ai constaté enfin qu'un noir préparé dans une atmosphère contenant une trace d'hydrogène sulfuré, sans avoir perdu complètement son activité, n'était plus apte à fournir un long travail.

J'ai utilisé comme solvant, soit l'éther, soit l'alcool méthylique ; l'emploi de ce dernier ne m'a paru préférable que pour réaliser les hydrogénations en plusieurs phases ; il détermine une absorption d'hydrogène moins rapide, mais plus régulière ; dans certains cas, il semble agir en outre comme « dégraissant » du catalyseur.

La quantité de noir mis en œuvre était de 3 à 4 grammes. Entre les opérations, il était maintenu sous une couche d'éther.

J'ai remarqué qu'un noir qui fonctionnait bien avec une série de substances analogues était parfois complètement inapte à catalyser l'hydrogénation d'un corps de constitution chimique différente ; cela tient vraisemblablement à ce qu'il retient toujours très fortement des traces de corps adsorbés que des lavages à l'éther même répétés ne peuvent éliminer. C'est ainsi qu'après de nombreuses hydrogénations, le noir communiquait encore à l'éther, l'odeur désagréable et caractéristique d'une substance dont la réduction avait été réalisée longtemps auparavant.

J'ai utilisé de l'hydrogène électrolytique; une trace d'oxygène semble sans influence.

MODE OPÉRATOIRE. DISPOSITIF. — Le laboratoire à catalyse est constitué par un flacon de 750 à 1000 cm<sup>3</sup>, dans lequel on met d'abord le solvant. On introduit ensuite le noir, mais après avoir déplacé l'air par un courant de gaz carbonique, car il arrive fréquemment que le platine, en tombant au contact des vapeurs d'éther ou d'alcool méthylique, provoque en présence d'air une explosion.

On ajoute alors la substance à hydrogéner, et en s'aidant du vide on remplit le flacon d'hydrogène en le reliant, au moyen d'un tube en S, avec le gazomètre.

On vérifie l'étanchéité de l'appareil, puis le flacon maintenu horizontalement sur une machine à agiter est mis en mouvement et l'absorption commence aussitôt.

Le gazomètre entièrement en verre est gradué, ce qui permet de connaître à chaque instant le volume gazeux absorbé et de se rendre compte de la marche de la réaction.

La durée de l'opération est très variable suivant l'activité du platine et aussi suivant la nature du corps mis en œuvre.

L'hydrogénation est terminée lorsque l'absorption s'arrête et que la quantité d'hydrogène employé égale sensiblement la théorie.

J'ai essayé comparativement l'hydrogénation sous une pression d'une demi-atmosphère. Dans le cas des alcools éthyléniques étudiés, la vitesse était notablement accrue, mais pas dans des proportions telles qu'elles compensent les inconvénients résultant de la pression; aussi, ai-je renoncé à ce mode opératoire et les hydrogénations qui vont être décrites ont été effectuées sous une pression de 1 mètre d'eau au maximum.

Au cours de ces essais, j'ai dû refaire le noir deux ou trois fois, car il ne s'agissait pas d'une fatigue temporaire et le chauffage à l'étuve vers 200°, préconisé par Vavon <sup>(1)</sup> comme moyen de régénération, ne lui rendait pas ses aptitudes primitives.

(1) Thèse doctorat, Paris (1913), 22.

## CHAPITRE II

## ALCOOLS TERTIAIRES SATURÉS

## SÉRIE GRASSE

## Diméthyl-2-6 Heptanol-6.



Si l'on essaie d'hydrogéner le méthyl méthylhepténol sur de la ponce nickelée à une température d'environ 175°, à peine supérieure à celle d'ébullition de l'alcool, de façon à ne pas « mouiller » le catalyseur, on obtient comme je l'ai montré plus loin (VIII<sup>e</sup> partie) uniquement le diméthyl-2-6 heptane sans trace d'alcool. Dans ces conditions, la méthode de MM. Sabatier et Senderens ne saurait donc convenir.

J'ai alors opéré dans le vide :

Sous 13-14 mm., à une température de 90-100°, l'hydrogénation n'a pas été totale et l'alcool séparé décolorait encore fortement le permanganate, mais la mesure de l'indice de réfraction montre qu'à cette température elle est déjà néanmoins fort avancée (environ les trois quarts d'hydrogéné).

A 160-170°, sous 14 mm., j'ai obtenu l'alcool saturé sans trace d'hydrocarbure.

L'influence du vide est donc manifeste, puisque, dans des conditions identiques de température, mais à la pression ordinaire, je n'ai isolé que du diméthylheptane. Même vers 300° dans le vide, la déshydratation de l'alcool n'est que partielle.

C'est là le premier exemple de l'introduction du vide dans l'hydrogénation catalytique, et mes recherches dans d'autres cas montrent les avantages de cette méthode et permettent

d'espérer qu'elle fournira encore de nombreux et intéressants résultats.

Le diméthylheptanol se présente comme un liquide incolore, assez mobile, d'odeur douce, agréable. Il ne décolore que lentement une solution très étendue de permanganate.

Il bout à 170-172° sous 760 mm.

*Analyse.*— Matière : 0,2111;  $\text{CO}^2 = 0,5812$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2565$ .

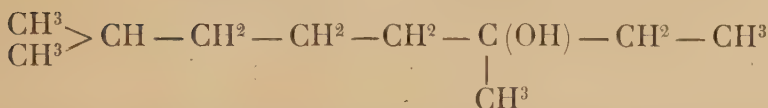
|                          | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{20}\text{O}$ |
|--------------------------|--------|------------------------------------------------|
| $\text{C}^0/0$ . . . . . | 75,12  | 75,00                                          |
| $\text{H}^0/0$ . . . . . | 13,50  | 13,88                                          |

Ses constantes sont :

$$d_{10^{05}} = 0,8162 \quad n_D^{10^{05}} = 1,42831$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 45,41 \quad \text{Calculé : } Rm = 45,050$$

### Diméthyl-2-6 Octanol-6.



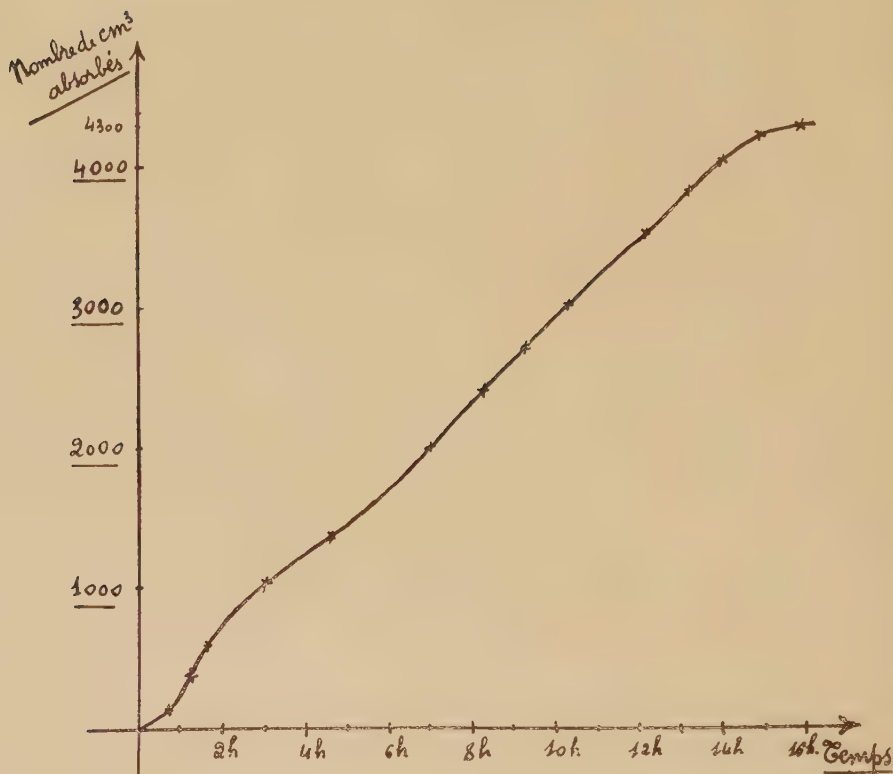
L'hydrogénation au noir de platine a porté sur 30 gr. de l'alcool éthylénique dissous dans son poids d'éther anhydre. L'arrêt de l'absorption correspondait au volume théorique.

Voici à titre d'exemple la marche de l'opération :

| Volumes absorbés    | Temps      | Volumes absorbés      | Temps    |
|---------------------|------------|-----------------------|----------|
| 100 cm <sup>3</sup> | 45 minutes | 2.400 cm <sup>3</sup> | 8 h. 20  |
| 400                 | 1 h. 15    | 2.700                 | 9 h. 20  |
| 600                 | 1 h. 35    | 3.000                 | 10 h. 30 |
| 960                 | 2 h. 50    | 3.500                 | 12 h. 15 |
| 1.230               | 3 h. 50    | 3.800                 | 13 h. 20 |
| 1.370               | 4 h. 40    | 4.000                 | 14 h. 05 |
| 1.550               | 5 h. 20    | 4.200                 | 15 h. 05 |
| 2.000               | 7 h. 05    | 4.250                 | 16 h.    |

Volume théorique = 4.307 cm<sup>3</sup> — Poids de noir Pt. = 1 gr.

## Graphique de l'hydrogénation.



Cette courbe qui se rapproche sensiblement d'une droite montre que, dans ce cas, l'absorption est fonction linéaire du temps.

On obtient à la rectification un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 84-85° sous 10 mm.

Le rendement atteint 97  $\frac{0}{0}$ .

*Analyse.* — Matière: 0,1202;  $\text{CO}^2 = 0,3331$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1506$ .

|                           | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O}$ |
|---------------------------|--------|---------------------------------------------------|
| C $\frac{0}{0}$ .. . . .  | 75,70  | 75,87                                             |
| H $\frac{0}{0}$ . . . . . | 13,94  | 14,01                                             |

Il est identique au tétrahydrolinalol d'Enklaar<sup>(1)</sup> et semblable aussi au produit obtenu par MM. Barbier et Locquin<sup>(2)</sup> par action de l'éthyl bromure de magnésium sur la méthylisohexyl-cétone.

$$\text{Enklaar : } E_{14} = 88^{\circ}5-89^{\circ} \quad d_4^{15} = 0,8341 \quad n_D^{15} = 1,4372$$

$$\text{J'ai trouvé : } E_{10} = 84^{\circ}-85^{\circ} \quad d_{11} = 0,8374 \quad n_D^{14} = 1,43773$$

d'où :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 49,51 \quad \text{Calculé : } Rm = 49,653$$

ETHER ACÉTIQUE. — Afin de mieux caractériser ce décanol, j'ai préparé son éther acétique, en chauffant l'alcool quinze heures à 160° avec un excès d'anhydride acétique.

C'est un liquide incolore, d'odeur douce et agréable de fleurs qui bout à 98-100° sous 15 mm.

*Analyse.* — Matière : 0,1021 ;  $CO^2 = 0,2697$  ;  $H^2O = 0,1120$ .

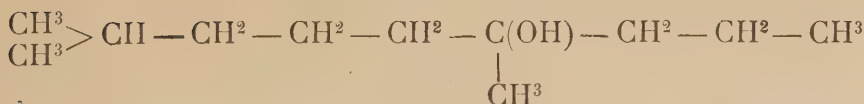
|               | Trouvé | Calculé pour $C^{12}H^{24}O^2$ |
|---------------|--------|--------------------------------|
| C % . . . . . | 72,11  | 72,00                          |
| H % . . . . . | 12,19  | 12,00                          |

J'ai déterminé :

$$d_{12} = 0,861 \quad n_D^{12} = 1,42971$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 59,97 \quad \text{Calculé : } Rm = 59,810$$

### Diméthyl-2-6 Nonanol-6



Je l'ai préparé à partir du propyl méthylhepténol par deux méthodes :

<sup>(1)</sup> *Rec. trav. chim. Pays-Bas* (1908), 415.

<sup>(2)</sup> *Ann. Chim.* (1914), 2, 389.

1° *Hydrogénation au noir de platine.* — L'absorption bonne au début se ralentit assez vite; l'emploi de l'éther comme solvant m'a paru plus avantageux que l'alcool méthylique. Mais, comme cette réduction nécessite un platine très actif qui perd assez rapidement ses propriétés, je n'insisterai pas sur le détail de cette opération.

2° *Hydrogénation sur le nickel dans le vide.* — J'ai pu hydrogéner l'alcool éthylénique en opérant sous pression réduite, à une température de 100° sous 15 mm.

Le produit ainsi obtenu était identique à celui préparé par la méthode au platine.

Cet alcool saturé repassé sur le nickel à la pression atmosphérique demeure inaltéré, ce qui met en évidence l'influence de la double liaison même éloignée : *La saturation augmente la stabilité du carbinol.*

Les caractéristiques de cette dernière expérience étaient :

Température intérieure du tube à catalyse : 175-185°.

Température des vapeurs entraînées : 140-150° (p=742 mm.)

Durée de l'opération : 1 h. 1/4 pour 10 gr. d'alcool.

A l'extrémité de l'appareil on perçoit une forte odeur menthée.

Le liquide condensé est d'odeur fine et agréable. Il ne décolore plus sensiblement une solution très étendue de permanganate.

Il bout à 105-106° sous 16 mm.

Le rendement est de 92 <sup>0</sup>/<sub>0</sub>, mais comme l'hydrogénation a porté seulement sur 20 gr. d'alcool, on peut conclure, étant donné les pertes inévitables dans le traitement, que le rendement est voisin de la théorie.

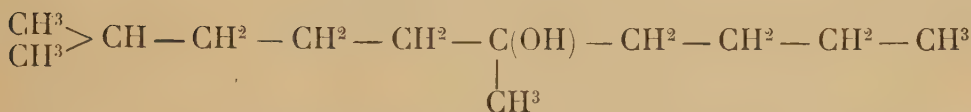
*Analyse.* — Matière : 0,1777 ; CO<sup>2</sup> = 0,5003 ; H<sup>2</sup>O = 0,2154.

|                                         | Trouvé | Calculé pour C <sup>11</sup> H <sup>24</sup> O |
|-----------------------------------------|--------|------------------------------------------------|
| C <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . . | 76,78  | 76,74                                          |
| H <sup>0</sup> / <sub>0</sub> . . . . . | 13,47  | 13,95                                          |

On a en outre :

$$d_{11} = 0,8458 \quad n_D^{11} = 1,44917$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 54,56 \quad \text{Calculé : } Rm = 54,256$$

**Diméthyl-2-6 Décanol-6**

La réduction au noir de platine du butyl méthylhepténol conduit à ce carbinol.

Avec l'alcool méthylique comme solvant, il ne m'a pas été possible d'aller jusqu'au bout. J'ai alors utilisé l'éther qui dans ce cas semble faciliter la réduction, mais, malgré tout, l'opération fut très pénible et je dus à plusieurs reprises ajouter un peu de platine pour la faire repartir.

J'avais cru d'abord que l'hydrogénation était arrêtée uniquement par la fatigue du catalyseur; mais si, au moment où cesse l'absorption, on renouvelle simplement l'atmosphère gazeuse du flacon, l'hydrogénation repart, bien qu'on n'ait introduit ni alcool, ni platine nouveau. Par conséquent, ce n'est pas la fatigue du catalyseur qui arrête la réaction, mais plutôt la production d'un gaz inerte qui, s'accumulant dans le récipient, y remplace peu à peu l'hydrogène.

A la rectification on isole sous 14 mm. une première fraction vers 65-70°; puis l'alcool saturé pur passe entièrement à 115° (14 mm.) sans résidu.

C'est un liquide incolore, peu mobile, d'odeur faible, mais agréable.

*Analyse.*— Matière: 0,2640; CO<sup>2</sup> = 0,7502; H<sup>2</sup>O = 0,3250.

|                   | Trouvé               | Calculé pour C <sup>12</sup> H <sup>26</sup> O |
|-------------------|----------------------|------------------------------------------------|
| C % . . . . .     | 77,49                | 77,42                                          |
| H % . . . . .     | 13,68                | 13,96                                          |
| $d_{11} = 0,8526$ | $n_D^{12} = 1,45537$ |                                                |

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 59,23 \quad \text{Calculé : } Rm = 58.859$$

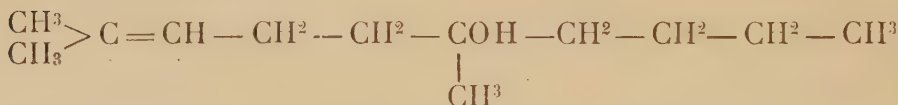
*Fraction inférieure.* — Rectifiée à la pression ordinaire, elle distille pour la plus grande partie à 174-175° sous 750 mm. Elle a l'odeur d'acétate d'amyle.

Ses constantes sont :

$$n_D^{10} = 1,44385 \quad d_{10} = 0,8682$$

C'est donc de la méthylhepténone.

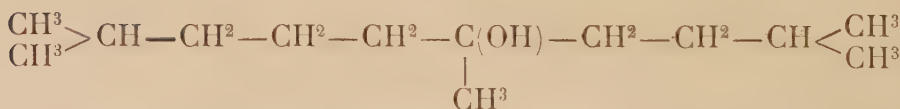
Par conséquent, l'alcool se coupe sous la simple action du platine, et cette scission de la molécule, déjà importante en solution étendue, deviendrait probablement prédominante en l'absence de solvant :



Comme il se forme en même temps du butane qui vient diluer l'hydrogène, c'est ce gaz inerte qui empêche la réduction de se poursuivre.

La présence d'hydrogène ne semble pas indispensable pour ce dédoublement, puisque, si l'on continue à agiter après l'arrêt de l'absorption, on constate un refoulement très net qui s'accroît progressivement et qui renseigne sur la production de butane.

### Triméthyl-2-6-9 Décanol-6

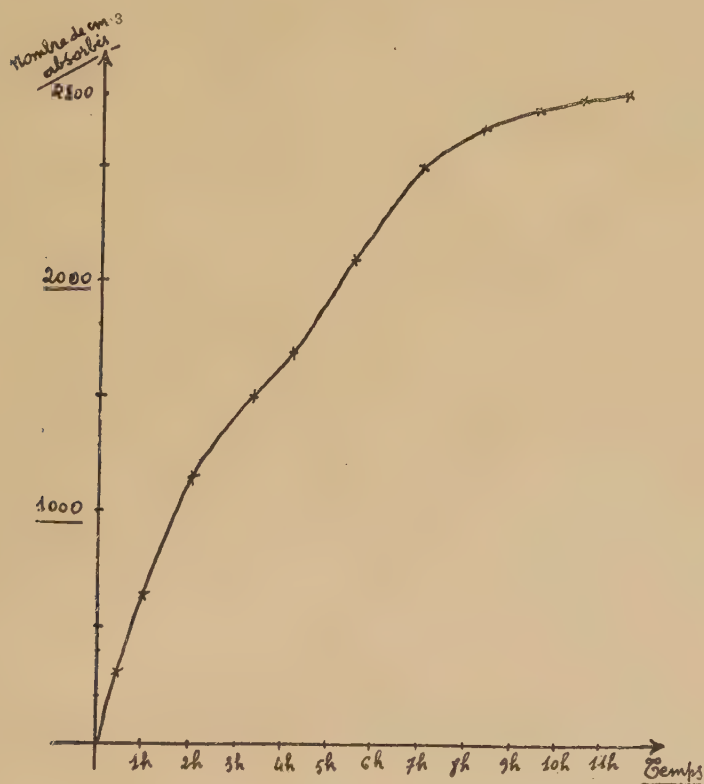


L'hydrogénation de l'isoamyl méthylhepténol est assez régulière et s'arrête lorsque le volume d'hydrogène absorbé est égal à la théorie.

La voici résumée dans la courbe suivante :

Solvant : éther. Poids de Pt. : 0,9 gr.

Volume théorique d'hydrogène : 2.830 cm<sup>3</sup> pour 25 gr. d'alcool.



Après avoir chassé l'éther au bain-marie, l'huile est rectifiée :

1° A la pression ordinaire je sépare vers 160-170° une portion qui, rectifiée à nouveau, bout constamment à 165-166° sous 743 mm.

2° Le résidu est distillé dans le vide et passe intégralement à 131-133° sous 20 mm. C'est l'alcool saturé attendu.

Ce triméthyldécanol se présente comme un liquide incolore, assez visqueux.

Il ne donne plus de coloration rouge avec l'acide sulfurique concentré et ne décolore pas le permanganate, indice de sa complète saturation.

*Analyse.* — Matière : 0,1614;  $\text{CO}^2 = 0,4613$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1992$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{26}\text{O}$ |
|---------------|--------|---------------------------------------------------|
| C % . . . . . | 77,94  | 78,00                                             |
| H % . . . . . | 13,70  | 14,00                                             |

Ses constantes physiques sont :

$$d_{11} = 0,8444 \quad n_D^{11} = 1,45007$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 63,65 \quad \text{Calculé : } Rm = 63,462$$

J'ai essayé de préparer son éther acétique. Maintenu douze heures à  $150^\circ$  avec un excès d'anhydride acétique, il s'est à peine éthérifié ; mais en le chauffant vingt heures à  $180^\circ$ , il s'est complètement déshydraté.

*Examen de la fraction :*  $\text{Eb}_{743} = 165\text{-}166^\circ$ . On pouvait supposer que ce liquide d'odeur forte était un hydrocarbure, un triméthyldécane ou un triméthyldécène suivant qu'il s'était formé pendant l'hydrogénation ou dans la distillation de l'alcool sous un mauvais vide.

Mais on s'aperçoit qu'il réagit fortement sur le sodium, ce qui semble indiquer la présence d'un groupement fonctionnel.

J'ai trouvé en outre :

$$d_{11} = 0,8141 \quad d_D^{10} = 1,41991$$

et le calcul de la réfraction moléculaire pour l'un de ces deux corps donne des nombres complètement différents de la théorie.

Je l'ai alors identifié avec le méthyl-2 heptanol-6, dont les constantes sont les mêmes et qui a été obtenu par Clarke<sup>(1)</sup> par réduction de la méthyl-2 heptanone-6 au moyen du sodium, en présence d'eau. On a :

|              | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{18}\text{O}$ |
|--------------|--------|------------------------------------------------|
| Rm . . . . . | 40,41  | 40,447                                         |

et l'analyse confirme ces prévisions :

0,2211. Substance :  $\text{CO}^2 = 0,5996$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2686$ .

(1) *Am. Soc.* (1909), 31, 111.

|               | Trouvé | Calculé pour C <sup>8</sup> H <sup>18</sup> O |
|---------------|--------|-----------------------------------------------|
| C % . . . . . | 73,99  | 73,84                                         |
| H % . . . . . | 13,51  | 13,84                                         |

Dans ce cas aussi il y a donc eu coupure cétonique; cependant, en raison de l'activité du platine, il y a eu fixation d'hydrogène sur la liaison éthylénique ainsi que sur la fonction cétone.

L'isopentane qui doit en outre prendre naissance, liquide à la température ordinaire (Eb<sub>760</sub> = 30°) et suffisamment soluble dans l'éther ne gêne pas la réduction.

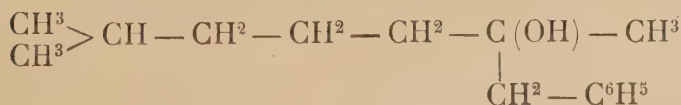
L'hydrogénation du diméthyl-2-6 décène-2 ol-6, où il m'a été possible de saisir la méthylhepténone, produit de cette réaction accessoire, est venue jeter quelque lumière sur le mécanisme de la dernière réaction. Puisque, dans ce cas, le platine, déjà fatigué, n'a pas fixé d'hydrogène sur la méthylhepténone, on peut admettre que la coupure s'effectue sur l'alcool éthylénique. Il y a donc là une influence évidente de la double liaison qui même à distance favorise le dédoublement. Et cela confirme mes observations antérieures sur la stabilité de ces molécules.

D'ailleurs, si l'on remet l'alcool saturé en hydrogénation sur le platine, on constate qu'il demeure inaltéré.

Il eût été intéressant de rechercher si la proximité d'une liaison éthylénique n'accentue pas cette aptitude au dédoublement cétonique en prenant par exemple l'alcool résultant du bromure de butyle normal sur la méthylhepténone synthétique, mais cela dépassait le cadre de nos recherches.

### SÉRIE AROMATIQUE

#### Benzyl-6 Méthyl-2 Heptanol-6



Je l'ai obtenu par hydrogénation modérée, avec un platine pas trop actif, du méthylbenzylhepténol en solution étherée.

La réduction, régulière au début, se ralentit bientôt et se poursuit péniblement.

A la rectification, on n'a pas un corps unique, mais un mélange de deux corps :

a) Le premier est du benzyl-6, méthyl-2, heptène-6, hydrocarbure de déshydratation décrit au chapitre suivant.

b) Quant à l'alcool attendu, on l'isole à peu près pur :

Il bout à 155-156° sous 12 mm.

C'est un liquide assez visqueux, incolore, d'odeur aromatique, assez faible.

*Analyse.* — Matière: 0,2644;  $\text{CO}^2 = 0,7918$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2507$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{24}\text{O}$ |
|---------------|--------|---------------------------------------------------|
| C % . . . . . | 81,67  | 81,81                                             |
| H % . . . . . | 10,54  | 10,99                                             |

J'ai déterminé en outre :

$$d_{12} = 0,9420 \quad n_D^{12} = 1,50389$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 69,11 \quad \text{Calculé ; } Rm = 69,381$$

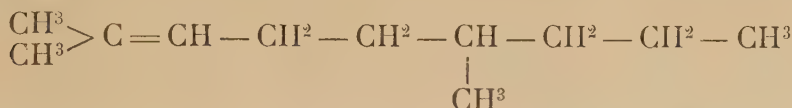
Cet alcool qui se déshydrate facilement doit être distillé sous un très bon vide.

L'hydrogénation au noir de platine a donc provoqué la saturation complète de la liaison éthyénique sans toucher aux doubles liaisons du noyau benzénique.

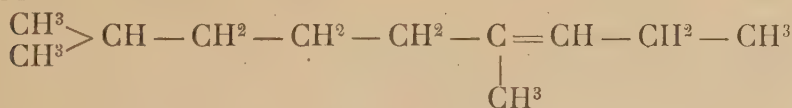
## SIXIÈME PARTIE

## DÉSHYDRATATION DES ALCOOLS SATURÉS

L'hydrogénation progressive des diènes que nous avons préparés, pouvait nous conduire à des carbures monoéthyléniques, mais, d'après les résultats exposés plus loin, l'hydrogène se fixant d'abord sur la double liaison 6, on obtiendrait des corps de la formule type suivante dans le cas du dérivé propylé :



La déshydratation de nos méthylheptanols substitués, devait au contraire nous permettre d'obtenir une nouvelle série de carbures monoéthyléniques où la double liaison 2 serait supprimée et rétablie en 6.



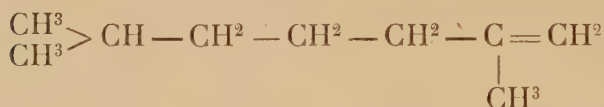
La position de la liaison éthylénique résulte de la coupure par l'ozone.

La déshydratation a été effectuée par l'acide métaphosphorique et dans les mêmes conditions que pour les alcools non saturés; mais, il y a lieu de remarquer que, si l'on excepte le benzyl méthylheptanol qui commence déjà à se déshydrater par distillation dans le vide, les autres alcools saturés exigent pour leur déshydratation une action beaucoup plus énergique. Même après un chauffage prolongé, on retrouve encore parfois un peu d'alcool inaltéré.

Par contre, la réaction de coupure n'apparaît sensiblement pas.

En outre, il n'est pas nécessaire d'employer un gros excès d'acide métaphosphorique, car la cyclisation n'étant maintenant plus possible, la formation d'un peu d'acide pyrophosphorique ne sera plus gênante.

### Diméthyl-2-6 Heptène-6



La déshydratation du méthyl-méthylheptanol conduit à cet hydrocarbure, mais, pour qu'elle soit complète, il est nécessaire de prolonger le chauffage vingt heures à 140-150°.

On sépare finalement un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable.

Il bout à 135-136° sous 738 mm.

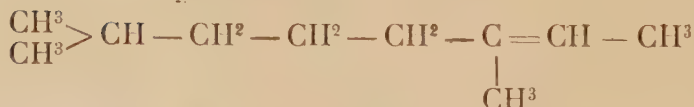
*Analyse.* — Matière : 0,1610; CO<sup>2</sup> = 0,5046; H<sup>2</sup>O = 0,2050.

|               | Trouvé | Calculé pour C <sup>9</sup> H <sup>18</sup> |
|---------------|--------|---------------------------------------------|
| C % . . . . . | 85,48  | 85,71                                       |
| H % . . . . . | 14,18  | 14,28                                       |

On a en outre :

$$\begin{array}{ll} d_{12} = 0,7437 & n_D^{12} = 1,42591 \\ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 43,39 & \text{Calculé : } Rm = 43,134 \end{array}$$

### Diméthyl-2-6 Octène-6



Je l'ai obtenu en déshydratant le tétrahydrolinalol par chauffage avec son poids d'acide métaphosphorique seize heures à 180°.

Il reste une huile brune qui, décantée et lavée, distille à 160-161° sous 756 mm. Pour l'avoir parfaitement pur, il faut le redistiller sur le sodium.

C'est un liquide très mobile, d'odeur agréable mais beaucoup moins menthée que celle du diène.

*Analyse.* — Matière : 0,2002 ;  $\text{CO}^2 = 0,6283$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2547$ .

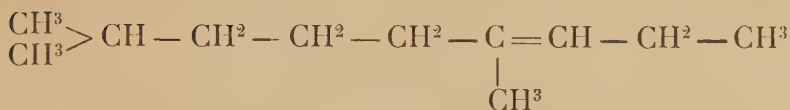
|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}$ |
|---------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . . | 85,59  | 85,71                                     |
| H % . . . . . | 14,15  | 14,29                                     |

Ses constantes physiques sont les suivantes :

$$d_{12} = 0,7655 \quad n_D^{12} = 1,43181$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 47,42 \quad \text{Calculé : } Rm = 47,737$$

### Diméthyl-2-6 Nonène-6



Ce terme a été obtenu de la même façon que les précédents, à partir du propyl méthylheptanol, mais la déshydratation est encore plus lente ; il faut chauffer trente heures à 190°.

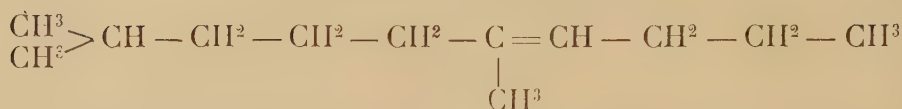
Après traitement habituel, on rectifie deux fois sur le sodium. L'hydrocarbure passe intégralement à 179-181° sous 740 mm.

*Analyse.* — Matière : 0,1020 ;  $\text{CO}^2 = 0,3209$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1290$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{22}$ |
|---------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . . | 85,80  | 85,71                                     |
| H % . . . . . | 14,06  | 14,29                                     |

$$d_{12} = 0,7881 \quad n_D^{12} = 1,44977$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 52,48 \quad \text{Calculé : } Rm = 52,340$$

**Diméthyl-2-6 Decène-6**

Le diméthyl-2-6 décanol-6, chauffé avec l'acide métaphosphorique trente heures à 190-195° se déshydrate totalement.

Ce diméthyl décène est un liquide mobile, d'odeur douce et agréable qui bout à 198-199°.

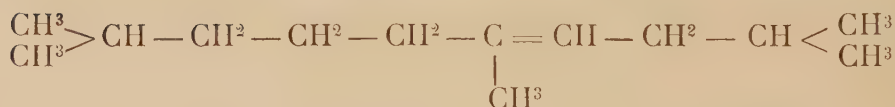
L'analyse donne constamment une teneur en carbone un peu élevée, ce qui semblerait indiquer qu'il n'est pas absolument exempt de diène.

*Analyse.* — Matière : 0,1933;  $\text{CO}^2 = 0,6090$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2442$ .

|                                 | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{24}$ |
|---------------------------------|--------|-------------------------------------------|
| $\text{C}^0/\text{o}$ . . . . . | 85,92  | 85,71                                     |
| $\text{H}^0/\text{o}$ . . . . . | 14,04  | 14,29                                     |

On a de plus :

$$\begin{array}{ll} d_{12} = 0,8020 & n_D^{12} = 1,45308 \\ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 56,63 & \text{Calculé : } Rm = 56,943 \end{array}$$

**Triméthyl-2-6-9 Decène-6**

Je l'ai préparé en déshydratant le triméthyl décanol à la façon habituelle. Le chauffage dure quinze heures à 180-190°.

Deux rectifications sur le sodium donnent l'hydrocarbure parfaitement pur. Il bout à 209-210° sous 748 mm.

Il se présente comme un liquide d'odeur agréable, mais nettement plus faible que celle des homologues inférieurs.

Il s'obtient aussi par débromhydratation au moyen de la pyridine du bromure de l'isoamyl méthylhepténol. La tech-

nique est la même que dans le cas du diméthyl-2-6 octadiène-2-6.

*Analyse.*— Matière : 0,1203;  $\text{CO}^2 = 0,3785$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1525$ .

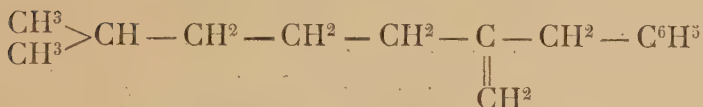
|                                 | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{26}$ |
|---------------------------------|--------|-------------------------------------------|
| $\text{C}^0/\text{o}$ . . . . . | 85,88  | 85,72                                     |
| $\text{H}^0/\text{o}$ . . . . . | 14,11  | 14,28                                     |

J'ai déterminé :

$$d_{10^{\circ 5}} = 0,8027 \quad n_D^{10^{\circ 5}} = 1,45287$$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 61,27 \quad \text{Calculé : } Rm = 61,546$$

### Benzyl-6 Méthyl-2 Heptène-6



En hydrogénant le benzyl méthylhepténol par la méthode au noir de platine, et en arrêtant l'hydrogénation de façon à ne pas toucher aux doubles liaisons aromatiques, j'avais constaté que l'on n'obtenait pas un corps unique, mais un mélange de deux corps, dont l'un correspondait à l'alcool prévu; l'autre, bouillant plus bas, on aurait pu attribuer sa formation à une hydrogénation trop poussée, ou à une activité excessive du catalyseur, qui aurait fixé un peu d'hydrogène sur le noyau, car, le fait que cette phase de la réaction ne s'arrête pas au moment où se trouve fixée une molécule d'hydrogène, semblerait indiquer que l'hydrogénation de la double liaison, pour être prépondérante, n'en est pas moins accompagnée d'une réduction simultanée du noyau benzénique.

Mais l'analyse montre qu'il n'en est rien :

Exemple d'analyse :

$$0,1885 \text{ substance : } \begin{cases} \text{CO}^2 = 0,5850 \\ \text{H}^2\text{O} = 0,1710 \end{cases}$$

d'où :

$$\text{C}^0/\text{o} . . . 84,7 \quad \text{H}^0/\text{o} . . . 10,09$$

Or, le benzyl méthyl heptanol correspond à :

$$\text{C } ^0/\text{o} . . . 81,81 \quad \text{H } ^0/\text{o} . . . 10,99$$

L'accroissement de la teneur en carbone et la diminution du pourcentage en hydrogène, prouvent d'une façon absolument certaine, que l'hydrogénation n'est pas allée trop loin.

Il s'agit simplement de l'hydrocarbure de déshydratation, mais impur et souillé encore par un peu d'alcool, que j'ai décelé aisément par son action sur un magnésien.

Ce corps, soumis à l'action d'un déshydratant énergique, fournit en effet l'hydrocarbure pur qui, après rectification sur le sodium, distille à 131-133°, sous 11 mm.

*Analyse.*— Matière : 0,1367 ;  $\text{CO}^2 = 0,4458$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1300$ .

|                                   | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{22}$ |
|-----------------------------------|--------|-------------------------------------------|
| $\text{C } ^0/\text{o} . . . . .$ | 88,95  | 89,11                                     |
| $\text{H } ^0/\text{o} . . . . .$ | 10,57  | 10,89                                     |

Il résulte de là que le benzyl méthylheptanol se déshydrate déjà par simple distillation, même dans un bon vide, mais cette déshydratation, beaucoup plus facile que pour l'alcool éthylnique correspondant, ne s'accompagne pas de la réaction de coupure.

Le benzyl-6 méthyl-2 heptène-6 est un liquide incolore, légèrement visqueux, d'odeur faiblement aromatique, douce et agréable.

J'ai trouvé les constantes suivantes :

$$\begin{aligned} d_{1005} &= 0,8988 & n_D^{1005} &= 1,51630 \\ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} &= 67,89 & \text{Calculé : } R_m &= 67,465 \end{aligned}$$

Mais l'exaltation de la réfraction moléculaire semblerait indiquer que la déshydratation se fait aussi, en partie, sur le  $\text{CII}^2$  benzylique.

## SEPTIÈME PARTIE

## DÉTERMINATION DES CONSTITUTIONS

## OXYDATIONS PAR L'OZONE

## CHAPITRE PREMIER

Il convenait de déterminer la place de la liaison éthylénique dans nos hydrocarbures. Dans certains cas, lorsque la double liaison, créée par déshydratation de l'alcool, est conjuguée de la première, l'absence de précipité par le bichlorure de mercure et l'exaltation de la réfraction moléculaire, peuvent suffire pour établir la conjugaison. Parfois aussi, il est possible d'identifier l'un des corps préparés avec un autre obtenu par un procédé différent et dont la constitution est connue. Ainsi, par exemple, en me basant sur l'identité des propriétés de notre diméthyl octadiène avec le diméthyl-2-6 octadiène-2-6 obtenu par Enklaar<sup>(1)</sup>, en réduisant l'ocimène ou l'allocimène par le sodium, en solution alcoolique, ou par Semmler<sup>(2)</sup> à partir du myrcène, j'aurais pu conclure au départ de l'oxhydrile avec l'hydrogène du carbone 7 et raisonner par analogie pour tous les diènes de la même série. Mais il n'est pas prouvé que l'isomère 5 possède des constantes nettement différentes.

Le permanganate de potassium, m'ayant paru, pour ces composés, un oxydant trop énergique, j'ai préféré avoir recours à l'oxydation par l'ozone.

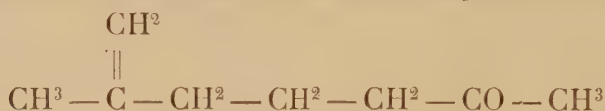
De plus, une communication récente de Verley<sup>(3)</sup> laissait subsister un doute sur la place de la liaison éthylénique dans la

(<sup>1</sup>) *Rec. trav. chim. Pays-Bas* (1907), 26, 164.

(<sup>2</sup>) *Berichte* (1901), 34, 3126.

(<sup>3</sup>) *Bull. Soc. Chim.* (1919), 25, 68.

méthylhepténone naturelle. Se basant sur ce que l'oxydation chromique du glycol obtenu par l'action du permanganate sur la méthylhepténone dérivée du citral  $\alpha$ , ne lui donne que des traces d'acétone, il attribue à cette méthylhepténone la formule :



et lui assigne comme point d'ébullition  $168^\circ$  à la pression ordinaire, ce qui la différencierait de l'isomère  $\beta$  auquel les auteurs s'accordent à attribuer comme point d'ébullition  $173-174^\circ$ .

Mais ce point d'ébullition ne saurait constituer un argument en faveur de la thèse de Verley, puisqu'en 1897 il donnait aussi  $168^\circ$  pour la méthylhepténone dérivée de l'hydrolyse du citral par le carbonate de potasse en solution à 10 %.

C'est pourquoi, M. Grignard et moi, avons cherché à démontrer l'existence de cet isomère  $\alpha$ , dont la présence n'avait été jusqu'à présent soutenue que par Verley.

Enfin, l'ozonisation de nos hydrocarbures cycliques qui fournit abondamment du formol, devait nous permettre d'établir le caractère nucléaire de la double liaison.

#### Ozoniseur.

Il est constitué par quatre tubes de Berthelot, modifiés par M. Guntz, c'est-à-dire équivalents à huit tubes de Berthelot.

Ils sont suspendus dans des bocalx remplis d'acide sulfurique dilué, qui constitue l'armature extérieure, tandis que l'armature interne est formée par l'acide qui remplit les tubes intérieurs. Ils sont réunis entre eux ou avec les autres parties de l'appareil au moyen de cuvettes où plongent des tubes en verre. Les joints sont en mercure.

Les pôles du secondaire de la bobine sont reliés aux baigns d'acide sulfurique dilué par des fils en plomb. La longueur d'étincelle de la bobine atteint 20 cm.

L'oxygène bien desséché par passage dans l'acide sulfurique concentré, puis sur des colonnes de ponce sulfurique, vient,

après ozonisation, barboter dans la solution chloroformique de la substance à oxyder, refroidie par de la glace, puis se rend dans un second tube qui condense les vapeurs entraînées.

Dans la première éprouvette, on peut envoyer simultanément un courant d'anhydride carbonique dans le cas d'ozonides explosifs.



J'ai généralement utilisé comme dissolvant le chloroforme pur officinal. Il ne contient pas d'acétone et, soumis à l'action de l'ozone, il ne renferme aucune impureté susceptible de fournir du formol.

Cependant, comme l'a remarqué Harriès <sup>(1)</sup>, il peut se former de petites quantités d'oxychlorure de carbone à côté de chlore libre, mais, dans notre cas, ceci ne peut nullement modifier la réaction. D'ailleurs, je n'ai jamais décelé une teneur en chlore, même faible, dans les ozonides ainsi préparés.

J'ai renoncé à combiner la formation de l'ozonide et sa coupure, en ozonisant en solution aqueuse, car la coupure n'est plus alors quantitative; les produits volatils peuvent s'échapper, notamment la formaldéhyde, et des réactions secondaires peuvent, de plus, très facilement se produire.

<sup>(1)</sup> *Liebigs Annalen* (1905), 343, 340.

Le mode de séparation des fragments de la molécule a naturellement varié suivant les cas.

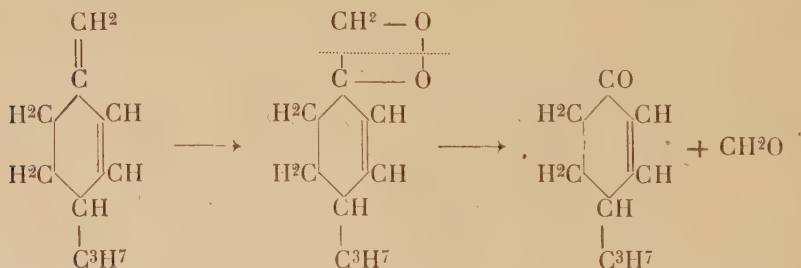
DOSAGE DE L'OZONE DANS L'OXYGÈNE OZONISÉ. — J'ai utilisé la méthode de Schönbein, qui consiste à faire réagir l'oxygène ozonisé sur une solution neutre d'iodure de potassium ; il se sépare de l'iode que l'on titre par l'hyposulfite.

Sans donner le détail du dosage, j'ai trouvé une teneur en ozone égale à 8-9 % pour une vitesse de 3 à 400 cm<sup>3</sup> à la minute.

#### REMARQUE SUR LA RECHERCHE DU FORMOL

J'ai souvent été amené à caractériser le formol : J'ai constaté qu'il fallait le rechercher, principalement dans le cas des composés cycliques, surtout dans l'oxygène qui s'échappe de l'ozoniseur ; un simple barbotage dans l'eau est suffisant pour l'arrêter.

Il résulte de là que la production de formaldéhyde a lieu même en l'absence d'humidité. Il faut donc admettre qu'il se forme des peroxydes excessivement instables qui se décomposent par autoxydation aussitôt après leur formation. C'est par un processus analogue que l'isoeugénol peut être transformé en vanilline, aussi bien par l'ozone que par l'oxygène, et c'est aussi par un mécanisme identique que Wallach <sup>(1)</sup> a obtenu l'isopropyl hexénone par autoxydation du  $\beta$  phellandrène :

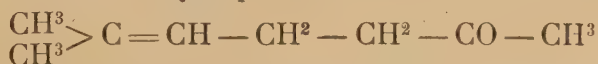


<sup>(1)</sup> *Liebigs Annalen* (1905), 343, 35.

## CHAPITRE II

## Ozonide de la méthylhepténone naturelle du citral.

a) MÉTHYLHEPTÉNONE OBTENUE PAR LA MÉTHODE VERLEY <sup>(1)</sup>.  
 — 10 grammes de méthylhepténone ont été dissous dans 20 cm<sup>3</sup> de chloroforme sec. Le mélange refroidi dans la glace a été soumis six heures à l'action d'un courant d'oxygène ozonisé. Le chloroforme est en partie entraîné et il reste finalement une huile incolore, visqueuse, qui n'absorbe plus le brome. On la verse dans l'eau glacée; après agitation et plusieurs heures de contact, on décante la couche aqueuse et on la distille. Les premières portions recueillies, traitées par l'iode en solution sodique donnent un abondant précipité d'iodoforme caractéristique de l'acétone; elles réduisent très faiblement le nitrate d'argent ammoniacal et donnent à peine la réaction du formol avec l'essai à l'acide gallique. Il faut donc attribuer à cette méthylhepténone la formule :



avec seulement une trace d'isomère  $\alpha$ .

Si l'on rectifie l'huile séparée par décantation, on isole entre 182 et 185° un liquide légèrement coloré en jaune; c'est de l'aldéhyde lévulique que j'ai caractérisé par la réaction du pyrrol. Il reste dans le ballon un résidu brun, visqueux; à 144-146° sous 12 mm., on peut en séparer un peu d'acide lévulique, qui se prend en masse dans un mélange réfrigérant, puis un liquide bouillant très haut, vraisemblablement un produit de polymérisation de l'aldéhyde.

(1) Harries a déjà signalé cette ozonisation comme un moyen de préparer de l'aldéhyde lévulique (*Berichte* (1903), 36, 1934), mais il a opéré en milieu aqueux et n'a pas isolé l'ozonide, conditions qui s'accordent mal avec la recherche du formol, que nous poursuivions.

b) MÉTHYLHEPTÉNONE SOUS-PRODUIT DE LA PRÉPARATION DE LA PSEUDO-IONONE. — Soumise à l'action de l'ozone, cette méthylhepténone donne, en dehors de l'acétone, abondamment du formol, qui est en partie entraîné par le courant d'oxygène et que l'on retrouve aussi dans la décomposition par l'eau de l'ozonide; mais il n'est pas possible d'attribuer avec certitude sa formation à la présence de la forme  $\alpha$ , car, bien que cette méthylhepténone soit optiquement inactive, elle peut contenir du dipentène ( $E_b = 175^\circ$ ), qui fournirait aussi dans ces conditions de la formaldéhyde. D'ailleurs, à l'extrémité du tube abducteur d'oxygène, on constate la formation de petits cristaux blancs fondant à  $85^\circ$ ; traités par l'eau, ils donnent naissance à de l'eau oxygénée qui déplace l'iode d'une solution d'iodure; il s'agit donc d'un ozonide cristallisé, mais je n'ai pu me procurer à l'état de pureté du dipentène qui m'aurait permis de l'identifier.

#### EXISTENCE DE L' $\alpha$ -MÉTHYLHEPTÉNONE

Je suis parti de méthylhepténone séparée de l'essence de lémongrass par simple distillation fractionnée. On peut admettre que l'isomère  $\alpha$ , s'il existe, ne s'isomérisé pas dans ces conditions.

Après un certain nombre de rectifications, le produit ainsi obtenu distillait à  $60-61^\circ$  sous 10 mm. Ses constantes étaient les suivantes :

$$n_D^{44} = 1,46195 \quad d_{10} = 0,8531$$

Mais le calcul de la *réfraction moléculaire* :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé : } 40,60 \\ \text{Calculé : } 38,716 \end{array} \right.$  décèle des impuretés.

Son pouvoir rotatoire spécifique est de  $45^\circ 20'$  lévogyre.

Bien qu'elle semble donner intégralement une combinaison bisulfurique, la méthylhepténone isolée ainsi du lémongrass contient des impuretés terpéniques difficiles à enlever (l'activité optique est due vraisemblablement à du limonène, de la variété la plus active).

Ces terpènes, qu'il ne m'a pas été possible de séparer complètement par traitement au bisulfite, possédant un  $\text{CH}^2$  terminal, donneraient par oxydation à l'ozone du formol dont la présence n'aurait alors aucune signification. Malheureusement aussi, la dicétone :



dont la formation aurait été caractéristique du dérivé  $\alpha$  n'a jamais été préparée.

J'ai alors condensé la fraction  $\text{Eb}_{10} = 59-67^\circ$  de cette méthylhepténone avec l'isoamylbromure de magnésium, de façon à former un alcool qui, bouillant beaucoup plus haut, permettrait l'élimination totale des terpènes. L'isoamyl méthylhepténol ainsi préparé, n'avait plus alors la moindre activité optique. Il présentait les constantes suivantes :

$$d_{10} = 0,8565 \quad n_D^{11} = 1,45947$$

d'où :

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . \quad . \quad 63,24 \\ \text{Calculé.} & . \quad . \quad 63,067 \end{array} \right.$$

Son point d'ébullition  $\text{Eb}_{13} = 120-122^\circ$ , nettement plus bas de deux degrés de celui du triméthyl décénol obtenu avec la méthylhepténone du citral pouvait laisser supposer l'existence d'un isomère.

Cet alcool, en solution dans le chloroforme sec, fut soumis à l'action d'oxygène ozonisé. L'ozonide fut décomposé d'abord à froid, puis par un chauffage au bain-marie bouillant, et les vapeurs condensées dans un peu d'eau; celle-ci donnait alors nettement la réaction du formol, réduction de la solution ammoniacale d'oxyde d'argent, recoloration du réactif de Schiff et coloration bleue dans l'essai à l'acide gallique <sup>(1)</sup>, mais contenait aussi une forte proportion d'acétone.

La présence de formaldéhyde prouve donc l'existence de méthylhepténone  $\alpha$  dans la méthylhepténone du lémongrass, mais l'isomère  $\beta$  l'accompagne en quantité prédominante.

Il restait dans l'erlenmeyer une huile très légèrement jaune

(1) L. Rosenthaler, *Der Nachweis organischer Verbindungen*.

et une couche aqueuse inférieure blanchâtre. Sur les parois s'étaient déposés des petits cristaux tous insolubles dans l'eau. Les uns fondaient vers 64-65° et se sublimaient à une plus haute température; bien que leur étude n'ait pas été poussée plus loin, il s'agissait vraisemblablement d' $\alpha$ -trioxyméthylène ( $F = 61^\circ$ ), polymère de l'aldéhyde formique; d'autres avaient comme point de fusion  $F = 164-168^\circ$ , après sublimation, et l'épreuve des mélanges permet de les identifier avec le trioxyméthylène; d'ailleurs, par chauffage, ils se subliment en dégageant une odeur de formol. Enfin, j'ai trouvé d'autres cristaux agglomérés, peu solubles dans l'alcool, fondant vers 130-133° et qui pourraient être du peroxyde d'acétone ( $F = 131^\circ$ ).

J'ai tenté de rectifier la couche huileuse; portée prudemment à 100°, et alors même que tout chauffage avait cessé, une réaction violente s'est déclarée, suivie aussitôt d'une explosion; le liquide projeté avait une odeur fortement camphrée.

L'isomère  $\alpha$  se retrouve plus abondamment dans la méthylhepténone récupérée dans la préparation de la pseudo-ionone. Si l'on réalise sur cette méthylhepténone une condensation magnésienne avec le chlorure de benzyle de façon à permettre l'élimination totale des terpènes, on retrouve par ozonisation de ce benzyl méthylhepténol, bouillant à 146-147° sous 7 mm., du formol en quantité assez abondante.

### Ozonide du Diméthyl Heptadiène

En 1904, Harries et Weil <sup>(1)</sup> se basant uniquement sur ce que, dans la décomposition par l'eau de l'ozonide de cet hydrocarbure, ils ne trouvaient aucun produit susceptible de fournir nettement la réaction du pyrrol, croyaient devoir lui attribuer la formule d'un diène 2-5.

En vue d'élucider le mécanisme de sa fermeture cyclique, j'ai eu l'occasion de soumettre aussi ce corps à l'action de l'ozone.

Mes résultats ne s'accordent nullement avec ceux de ces

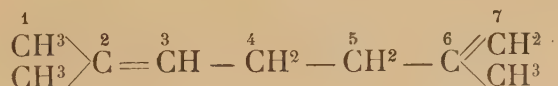
(1) *Berichte* (1904), 37, 845.

auteurs et me permettent de situer avec certitude la double liaison en 6.

J'ai traité cet hydrocarbure, en solution dans le chloroforme, par l'ozone : l'oxygène entraîne déjà de notables proportions de formol. L'ozonide additionné d'eau, après une nuit de contact à froid, ne donne que faiblement la réaction de l'eau oxygénée et il faut un chauffage prolongé au bain-marie bouillant pour le décomposer : on retrouve alors de fortes quantités de formaldéhyde. L'acétone est séparée à l'état d'iodoforme.

L'huile décantée a une odeur légèrement piquante, rappelant l'œnanthol; elle se colore en rouge avec l'acide sulfurique concentré et en brun foncé avec une solution de soude à 100  $\frac{0}{0}$ . Elle donne d'une façon tout à fait nette la réaction du pyrrol : chauffée avec du carbonate d'ammoniaque, les vapeurs viennent colorer en rose, puis en rouge intense un copeau de sapin imprégné d'acide chlorhydrique pur. Ces caractères ne laissent aucun doute sur la présence de l'aldéhyde lévulique, qu'il m'a encore été possible d'isoler de la solution à l'état de phénylméthylidihydropyridazine (voir plus loin) qui, après cristallisation dans l'alcool, fondait vers 195°.

Par conséquent, la formule de cet hydrocarbure est la suivante <sup>(1)</sup> :



Mais, ce n'est pas tout; par cyclisation, il fournit un corps qu'Harries a identifié par son nitrosate avec l' $\alpha$ -cyclogéranio-lène de Tiemann et de Wallach. Il doit y avoir alors hydratation de la double liaison 6 pour que l'hydroxyle partant avec l'atome d'hydrogène en 5 crée la double liaison intranucléaire en  $\alpha$ . Mais, la symétrie de la molécule n'explique pas le sens de cette déshydratation, et nous montrerons qu'elle a lieu, au

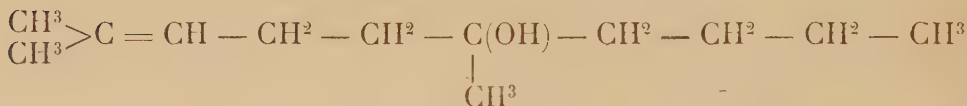
(1) En 1905, Turk, puis Weil ont reconnu que la double liaison devait être en 6, et justifieraient l'erreur par le fait qu'ils ne trouvent pas la réaction du pyrrol! (*Liebigs Annalen*, 343, 331 et 363).

contraire, aux dépens du  $\text{CH}^3$  en dehors du cycle, formant ainsi une double liaison nucléaire.

### Ozonide du Diméthyl Décadiène.

On soumet 8 grammes de cet hydrocarbure, en solution chloroformique, à un courant d'oxygène ozonisé pendant six heures. Il reste alors un sirop très visqueux, brillant comme du cristal; il possède des propriétés semblables aux autres ozonides, mais il a une odeur très piquante et des propriétés explosives plus marquées. Sa solution dans l'acide acétique ne décolore plus le brome, ce qui montre que les deux doubles liaisons ont réagi avec l'ozone. Le rendement en diozonide serait bien quantitatif si une partie du carbure d'hydrogène n'était entraînée par le courant d'ozone.

L'alcool dont il dérive ayant pour formule :



Nous sommes en présence de trois hypothèses pour le sens de la déshydratation.

L'ozonide est décomposé par un long contact avec l'eau froide; l'huile séparée est troublée par une poudre très fine, blanche.

La couche aqueuse décantée et rectifiée donne comme premières portions un liquide sentant nettement le butanal; il réduit la liqueur de Fehling, ainsi que le nitrate d'argent ammoniacal; il recolore facilement le réactif de Schiff. L'acétone est caractérisée par sa transformation en iodoforme et par son action sur le nitroprussiate de soude (réaction de Legal).

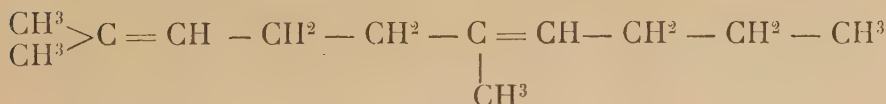
On trouve aussi, mais faiblement, du formol; il peut provenir de la présence d'un peu de diméthyl-2-6 décadiène-1-6, peut-être aussi, de ce que la déshydratation se fait pour une faible partie sur le  $\text{CH}^3$  en 6.

Si on essaie de rectifier la couche huileuse <sup>(1)</sup>, vers 130°, on constate un noircissement, mais la fraction 100-130° qui passe sans palier, ne donne pas de réaction cétonique et ne semble pas contenir de méthylbutylcétone (Eb = 127°). Au-dessus de 130°, je n'ai rien isolé de bien défini, mais, le liquide brun chauffé avec un peu de chlorhydrate d'ammoniaque donne au contact d'un copeau de sapin imprégné d'acide chlorhydrique, une coloration rose très nette, qui se fonce bientôt pour devenir rouge-carmin intense. Cette formation de pyrrol ne laisse aucun doute sur la présence d'aldéhyde lévulique, que j'ai encore retrouvé en évaporant la solution aqueuse dans le vide et que j'ai caractérisé à l'état de méthylphényldihydropyridazine, par addition d'acétate de phénylhydrazine et d'un acide minéral dilué.

Quant au dialdéhyde malonique, les renseignements que l'on trouve dans la littérature ne permettent nullement de l'identifier.

Il résulte de là, que la déshydratation se fait nettement suivant la deuxième hypothèse en donnant de l'acétone, du butanal et de l'aldéhyde lévulique et, si elle n'est pas exclusive, nous pouvons affirmer en tout cas qu'elle est prédominante.

L'hydrocarbure répond alors à la formule :

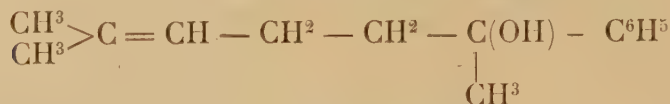


### Ozonide du Phényl Méthyl Heptadiène.

Il y avait lieu de se demander si la déshydratation allait se faire de la même manière, ou bien si, au contraire, la présence d'un radical aromatique n'allait pas l'orienter dans un sens différent.

<sup>(1)</sup> Il faut distiller prudemment, car s'il reste un peu d'ozonide non décomposé, il se produit une forte explosion.

Dans le cas particulier du phényl méthylhepténol :



on n'a plus que deux hypothèses à envisager.

Le diène (7 gr.) dissous dans 15 gr. de chloroforme, a été traité par l'ozone à la manière habituelle, mais pendant un temps sensiblement plus court (trois heures) de façon à oxyder les doubles liaisons aliphatiques sans trop toucher au noyau.

L'huile presque incolore qui se sépare ne se solidifie pas dans un exsiccateur à vide; chauffée, elle détone. On la verse d'abord sur de la glace, on réchauffe lentement, puis on maintient longtemps au bain-marie bouillant. A l'extrémité du tube à dégagement qui plonge dans un peu d'eau, on constate un départ régulier d'oxygène et l'on recueille en outre un peu de chloroforme.

La couche aqueuse surnageante fournit abondamment de l'iodoforme, lorsqu'on la traite par une solution potassique d'iode. Mais, elle réduit nettement une solution ammoniacale d'oxyde d'argent et, dans l'essai à l'acide gallique, on a une coloration bleue intense. Ces faits ne permettent aucun doute sur la présence du formol. Comme moyen accessoire de contrôle, j'ai encore réussi à le caractériser par formation de méthylène-di- $\beta$ -naphthol <sup>(1)</sup> fondant vers 190°.

Dans l'erlenmeyer, il reste un liquide trouble et une huile d'odeur agréable que j'ai rectifiée à la pression ordinaire :

La fraction 140-190° donne faiblement la réaction du pyrrol.

La fraction 190-230°, insignifiante, ne cristallise pas par refroidissement et ne présente aucun caractère cétonique, ce qui semble indiquer l'absence d'acétophénone ( $E = 202^\circ$ ).

La fraction 230-270° donne nettement la réaction du pyrrol.

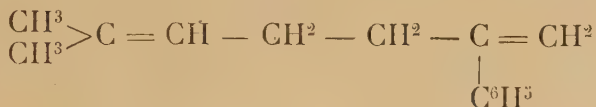
La fraction 270-273° est fortement colorée en brun et ne donne qu'une trace de pyrrol.

(1) Mulliken, *Identification des composés organiques purs*.

Il y a donc en formation d'un corps à fonctions aldéhydique ou cétonique en  $\gamma$ , surtout localisé dans la portion 230-270°.

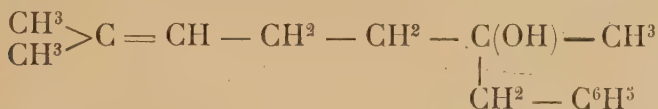
Quant à l'acétophénone qui bout à 202°, je n'ai pu en déceler que l'odeur, il ne s'en est probablement formé que des traces.

Par conséquent, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, la déshydratation a lieu presque entièrement aux dépens de l'hydrogène du  $\text{CH}^3$  et nous attribuerons à ce nouvel hydrocarbure étudié, la formule :



### Ozonide du Benzyl Méthyl Heptadiène

Le benzyl méthylhepténol répondant à la formule :



la déshydratation peut avoir lieu de trois façons différentes.

Le diène est soumis à une ozonisation modérée pour ne pas bloquer le noyau.

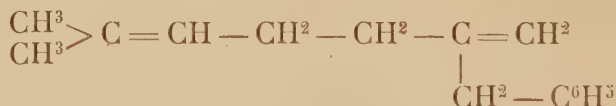
On traite l'ozonide par l'eau au bain-marie bouillant, et on recueille dans un peu d'eau les vapeurs qui se dégagent. La décomposition de l'ozonide étant lente, il est nécessaire de prolonger le chauffage. A froid, après deux jours de contact avec l'eau, l'ozonide était encore intact.

Le liquide condensé contient de l'acétone, mais il recolore en outre rapidement le réactif de Schiff, et donne un magnifique miroir d'argent, indice de la présence d'une fonction aldéhydique; l'essai à l'acide gallique fournit une coloration verte qui vire bientôt au bleu pur; la benzaldéhyde donnant dans les mêmes conditions une coloration jaune clair, qui vire au brun rouge, les propriétés aldéhydiques sont dues par conséquent à la présence du formol.

Dans l'erenmeyer, il reste une couche huileuse surnageante, légèrement colorée en jaune et qui sent faiblement le benzaldéhyde. Cette huile décantée peut être rectifiée, mais avec beaucoup de précautions; entre 200 et 245°, on recueille une huile brune et dont les vapeurs ont une odeur très piquante, puis on isole un corps pur entre 250 et 253°. Cette substance que je pensais être de l'acide benzoïque ( $E = 249''$ ) ne cristallise pas par refroidissement; c'est une huile d'une fluorescence jaune verdâtre qui ne précipite pas par le nitrate d'argent; traitée par le perchlorure de fer, elle ne donne pas le précipité rouge chair de benzoate ferrique, qui apparaît aussitôt, si on ajoute un peu de benzoate de soude. Je l'ai alors identifiée avec le benzyl-6 méthyl-2 heptadiène-2-6 qui bout à la pression ordinaire à 252-255°. Il y a bien de l'aldéhyde benzoïque, mais seulement une trace.

La fraction 200-245, chauffée avec du carbonate d'ammoniaque, colore un copeau de sapin, imprégné d'acide chlorhydrique, en rouge intense; la portion 250-253° donne au contraire une coloration bleue.

Par conséquent, la déshydratation de l'alcool, conduit, sinon uniquement, tout au moins en grande partie, à l'hydrocarbure :



et l'absence d'exaltation dans la réfraction moléculaire confirme ce résultat.

### Ozonide du Cyclogéraniolène

La cyclisation sur l'acide oxalique du diméthyl hepténol, m'a conduit à cet hydrocarbure dont 1 gramme dissous dans cinq à six fois son poids de chloroforme a été soumis à l'action de l'ozone.

On constate dès le début une formation abondante de fumées blanchâtres. L'oxygène qui s'échappe entraîne abon-

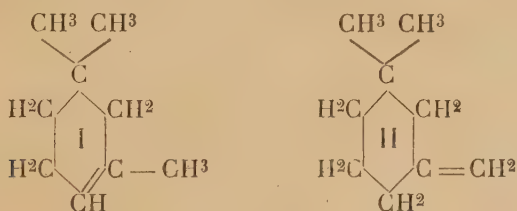
damment du formol : il recolore très rapidement le réactif de Schiff, il réduit le nitrate d'argent et fournit une forte coloration bleue dans l'essai à l'acide gallique.

Ce n'est pas tout; si l'on décompose l'ozonide par l'eau à l'ébullition, on retrouve encore du formol, et il se développe une odeur fortement mentholée, rappelant celle des cétones cycliques de cette série.

Or, la méthylhepténone dont je suis parti est exempte de terpènes et ne contient qu'une trace de l'isomère  $\alpha$ .

L'émulsion aqueuse donne, avec une solution sodique d'iode, un précipité, mais très faible, qui semblerait indiquer une coupure cétonique; pourtant, il ne m'a pas été possible de l'identifier avec de l'iodoforme : il présente une coloration jaune plus accentuée, et ne semble pas en posséder l'odeur caractéristique.

D'après cela, il faudrait attribuer au cyclogéraniolène, non pas la formule de Tiemann (I), mais la suivante (II) :



Elle explique mieux les anomalies constatées par Harries et Weil<sup>(1)</sup> dans l'ozonisation de cet hydrocarbure; il n'est pas alors nécessaire d'admettre la fixation plus qu'hypothétique de 4 atomes d'oxygène au lieu de 3 : un mélange de cétone cyclique et d'acide formique explique aussi d'une façon parfaite les résultats de leur analyse. D'ailleurs, j'ai constaté aussi un dégagement de formol dans l'action de l'ozone sur cet hydrocarbure en présence d'eau, en me plaçant dans les conditions mêmes dans lesquelles avaient opéré ces chimistes.

(<sup>1</sup>) *Berichte* (1904), 37, 845.

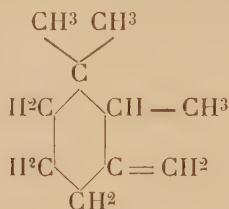
### Ozonide du Méthyl Cyclogéraniolène

Sur cet hydrocarbure cyclique, j'ai pratiqué l'oxydation successivement sur deux échantillons, l'un provenant du traitement de l'alcool par l'acide sulfurique, l'autre résultant de sa cyclisation par l'acide oxalique, afin de contrôler l'identité de constitution de ces deux composés par celle des produits de destruction de la molécule.

Dans les deux cas, les phénomènes observés sont les mêmes ; le courant gazeux entraîne des fumées blanches où il est aisé de caractériser une coupure aldéhydique, et l'on retrouve de notables quantités de formaldéhyde.

L'étude des produits de décomposition par l'eau de l'ozonide présente les mêmes particularités que pour l'homologue inférieur, et l'on retrouve la même odeur fortement mentholée de la cétone cyclique.

La constitution de cet hydrocarbure serait donc celle d'un triméthyl-2-3-3 méthène-1 cyclohexane :



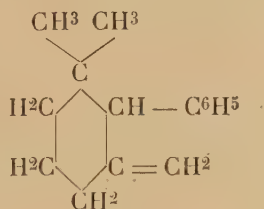
### Ozonide du Phényl Cyclogéraniolène

Dans ce cas, il n'apparaît pas de fumées, mais le courant gazeux, après barbotage dans l'eau, communique à celle-ci des propriétés aldéhydiques dues au formol : elle donne le miroir d'argent, recolore très rapidement une solution de fuchsine et fournit une coloration bleue intense dans l'essai à l'acide gallique.

L'ozonide décomposé par l'eau, n'a pas la moindre odeur

de benzaldéhyde; la fermeture cyclique semble donc avoir lieu sur le  $\text{CH}^2$  benzylique et non sur le  $\text{CH}^3$ , et cela explique l'absence de cyclisation du phényl méthylhepténol.

L'alcool benzylé, dans ces conditions, donne bien lui aussi un peu de formaldéhyde, mais il ne peut provenir que de l' $\alpha$ -méthylhepténone; cette forme pouvant fournir le même composé cyclique, cela ne saurait infirmer nos conclusions, et nous attribuerons à notre phényl cyclogéraniolène la forme d'un  $\gamma$ -dérivé :



## HUITIÈME PARTIE

SUR QUELQUES HYDROCARBURES SATURÉS  
ALIPHATIQUES ET CYCLIQUES

## I. HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES DIÈNES

a) HYDROGÉNATION ÉLECTIVE. — Les carbures diéthyléniques préparés, soumis à l'hydrogénation, devaient, par fixation d'hydrogène sur les deux doubles liaisons, nous conduire à des composés saturés. Mais il était intéressant en outre d'examiner si les doubles liaisons n'avaient pas une aptitude différente à la fixation d'hydrogène et si avec un platine convenablement fatigué, il ne serait pas possible d'obtenir des hydrocarbures monoéthyléniques en arrêtant l'hydrogénation à temps; et, effectivement, il semble que l'on puisse saisir ce produit intermédiaire.

On connaît quelques cas d'hydrogénation élective <sup>(1)</sup>, mais, afin de voir si cette électivité subsiste en l'absence du voisinage de tout groupement fonctionnel, nous avons étudié l'hydrogénation progressive de nos diènes. On sait l'influence que peut avoir le solvant sur la vitesse et l'orientation de la catalyse; ainsi, dans la réduction des alcools, j'ai constaté souvent qu'avec l'éther, la vitesse d'hydrogénation, grande au début, faiblissait rapidement. L'alcool méthylique, au contraire, provoquait des absorptions moins capricieuses, mais plus lentes; aussi, ce solvant seul ou en mélange avec l'éther m'a paru devoir mieux convenir pour atteindre le but proposé.

*Hydrogénation progressive du diméthyl-2-6 octadiène-2-6 :*  
15 gr. d'hydrocarbure, dissous dans 30 gr. d'alcool méthy-

(1) Skita, *Berichte* (1909), 42, 1634; Courtot, thèse doctorat, Nancy (1915).

lique furent soumis à une réduction ménagée, avec un platine travaillant depuis déjà quelques mois.

L'hydrogénation fut arrêtée au bout de quelques heures, pour une quantité d'hydrogène absorbée, correspondant exactement à la saturation d'une seule liaison éthylénique.

Rectifié sur du sodium, la majeure partie du produit distillait à 159-161° sous 760 mm.

*Analyse.* — Matière : 0,1102 ;  $\text{CO}^2 = 0,3451$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1428$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}$ |
|---------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . . | 85,40  | 85,71                                     |
| H % . . . . . | 14,41  | 14,29                                     |

Ce liquide très mobile, d'odeur légèrement menthée, agréable, avait pour constantes :

$$d_{12} = 0,7620 \quad n_D^{12} = 1,42901$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé . . . . . } 47,40 \\ \text{Calculé . . . . . } 47,737 \end{cases}$$

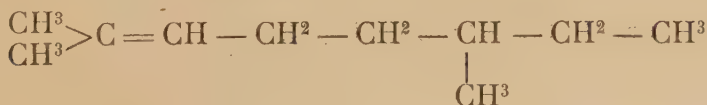
Or, l'hydrocarbure que j'ai obtenu par déshydratation du tétrahydrolinalol présente les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{756} = 160-161^\circ \quad d_{12} = 0,7655 \quad n_D^{12} = 1,43181$$

tandis que le diméthyl-2-6 octane :

$$\text{Eb}_{750} = 158^\circ \quad d_{11} = 0,7410 \quad n_D^{11} = 1,41711$$

Il résulte de là que l'hydrogénation semble avoir porté réellement sur une seule des doubles liaisons, et, par analogie avec ce qui a été constaté pour le citral, je crois pouvoir admettre comme formule :



la double liaison 6 ayant été bloquée.

Néanmoins, cette formule n'est que provisoire et ne pourra être confirmée qu'en comparant les constantes de ce corps avec le diméthyl-2-6 octène-2, obtenu par une autre voie qui ne laisse aucun doute sur sa constitution.

Ce composé soumis à une nouvelle hydrogénation m'a conduit au diméthyl octane.

L'oxydation par l'ozone n'aurait pas permis de trancher avec certitude, car cet hydrocarbure étant vraisemblablement souillé de son isomère, la présence d'éthanal ne serait pas probante.

En tout cas, il y a lieu de remarquer qu'en raison de la dissymétrie de la molécule, cette électivité ne peut que s'accroître avec les termes supérieurs.

#### b) HYDROGÉNATION A FOND DES DIÈNES :

Afin de montrer l'existence des deux doubles liaisons, j'ai réalisé l'hydrogénation complète de ces diènes et j'ai obtenu ainsi des hydrocarbures saturés.

Ils se présentent comme des liquides très fluides, peu odorants; la disparition des liaisons éthyléniques, en même temps qu'elle produit un abaissement régulier de 6 à 7 degrés du point d'ébullition, provoque dans tous les cas une diminution marquée de l'odeur. Leur caractère saturé est mis en évidence par ce fait qu'ils ne fixent plus le brome et ne décolorent plus du tout une solution très diluée de permanganate.

J'ai atteint ces hydrocarbures par les moyens les plus variés :

Soit en hydrogénant l'alcool éthylénique sur de la ponce nickelée; tandis qu'en opérant dans le vide, on forme, comme je l'ai montré, l'alcool saturé correspondant, on n'obtient que l'hydrocarbure complètement hydrogéné, à la pression ordinaire et à une température convenable; l'introduction du vide permet donc de diriger à volonté le sens de la catalyse;

Soit par hydrogénation du diène résultant de la déshydratation de l'alcool ou du carbure monoéthylénique préparé par l'acide métaphosphorique à partir de l'alcool saturé.

Comme catalyseur, j'ai utilisé aussi dans ce dernier cas le noir de platine, mais il est alors nécessaire d'employer un noir très actif. L'absorption, rapide au début, ne se termine que très lentement et l'on constate que la chute de vitesse corres-

pond sensiblement à la fixation d'hydrogène sur la deuxième double liaison. L'enchaînement



semble donc plus résistant, et cela ne ferait que confirmer des observations de certains auteurs sur d'autres corps.

### Diméthyl-2-6 Heptane

Ou : *Diisobutylméthane*.



Si l'on essaie d'hydrogéner le diméthylhepténol sur la ponce nickelée, vers 175-185°, on recueille un mélange d'eau et d'hydrocarbure; après décantation, on sèche et on rectifie.

Tout passe à 133-134° sous 740 mm. Il n'y a pas trace d'alcool saturé. L'hydrocarbure purifié par une nouvelle distillation sur le sodium se présente comme un liquide très mobile, incolore, d'odeur faible mais agréable. Même après agitation et long contact avec une solution très étendue de permanganate, il n'y a pas la moindre décoloration. Il ne fixe pas de brome.

*Analyse.*— Matière : 0,1640;  $\text{CO}^2 = 0,5064$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2310$ .

|                   | Trouvé                 | Calculé pour $\text{C}^9 \text{H}^{20}$ |
|-------------------|------------------------|-----------------------------------------|
| C % . . . . .     | 84,22                  | 84,37                                   |
| H % . . . . .     | 15,66                  | 15,63                                   |
| $d_{11} = 0,7209$ | $n_D^{10.5} = 1,40672$ |                                         |

Réfraction moléculaire :  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} . . . 43,68 \\ \text{Calculé} . . . 43,529 \end{array} \right.$

Il est facile de l'identifier avec l'isobutyl-isoamyle obtenu par Wurtz par action du sodium sur un mélange d'iodures d'isoamyle et d'isobutyle <sup>(1)</sup> ou avec l'hydrocarbure décrit par

(1) *Liebigs Annalen* (1855), 96, 371.

Skita, Ardan et Krauss <sup>(1)</sup> et qui se forme à côté de l'isovalérone et du diisobutylcarbinol dans l'hydrogénation catalytique de la phorone sur le nickel vers 235°.

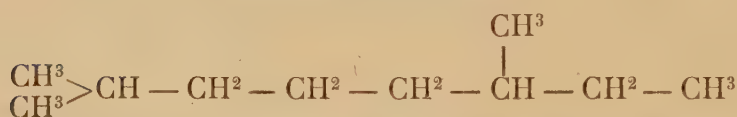
Voici d'ailleurs en regard les constantes données par ces auteurs et les miennes :

Skita, Ardan

et Krauss : Eb = 132-134° d<sub>20</sub> = 0,7120.

Escourrou : Eb<sub>740</sub> = 133-134° d<sub>11</sub> = 0,7209. n<sub>D</sub><sup>10°5</sup> = 1,40672

### Diméthyl-2-6 Octane.



Je l'ai obtenu en réduisant le diméthyl octène en solution étherée, mais il est nécessaire de choisir un catalyseur d'une grande activité. Ainsi, un échantillon de platine ayant servi dans plusieurs expériences ne donna lieu à aucune absorption d'hydrogène, alors qu'il était encore apte à la réduction d'autres substances.

Le liquide distille entièrement à 158-159° sous 750 mm.

*Analyse.* — Matière : 0,0950; CO<sub>2</sub> : 0,2950; H<sub>2</sub>O = 0,1316.

|               | Trouvé | Calculé pour C <sup>10</sup> H <sup>22</sup> |
|---------------|--------|----------------------------------------------|
| C % . . . . . | 84,71  | 84,50                                        |
| H % . . . . . | 15,39  | 15,50                                        |

Ses constantes sont :

$$d_{11} = 0,7410 \quad n_D^{11} = 1,41611$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé . . .} & 48,10 \\ \text{Calculé . . .} & 48,132 \end{array} \right.$$

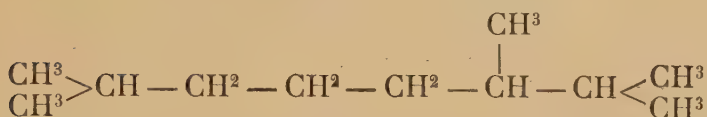
Il est identique au diméthyl octane obtenu par Enklaar <sup>(2)</sup> dans l'hydrogénation en présence du nickel, du géraniol, du linalol ou de l'ocimène. Il est semblable aussi à l'hydrocarbure

<sup>(1)</sup> *Berichte* (1908), 41, 2940.

<sup>(2)</sup> *Berichte* (1908), 41, 2084.

identifié par Vavon <sup>(1)</sup> dans l'hydrogénation du citral au noir de platine, hydrocarbure que j'ai retrouvé aussi à côté du diméthyl-octanol dans l'hydrogénation catalytique du géraniol à l'aide du platine, hydrogénation déjà effectuée par d'autres chimistes et en particulier par Willstätter <sup>(2)</sup>.

### Triméthyl-2-6-7 Octane.



En soumettant le triméthyl octadiène à l'action de l'hydrogène en présence du nickel, à une température de 230-240°, j'ai obtenu un liquide, d'odeur faible, qui ne décolorait que très lentement une solution très étendue de permanganate.

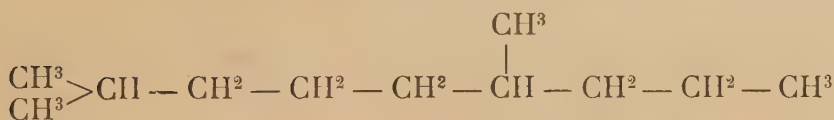
Ce triméthyl octane rectifié deux fois sur le sodium bout à 173-176° sous 752 mm.

Il présente les constantes suivantes :

$$d_{10^{05}} = 0,7637 \qquad n_D^{10^{05}} = 1,42701$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{l} \text{Trouvé} \quad . \quad . \quad . \quad 52,45 \\ \text{Calculé} \quad . \quad . \quad . \quad 52,735 \end{array} \right.$$

### Diméthyl-2-6 Nonane.



J'ai essayé la réduction du diméthyl nonadiène par la méthode au noir de platine, mais, même avec un platine neuf, la vitesse d'absorption se ralentissait au bout de peu de temps, pour devenir pratiquement nulle bien avant que la réduction ne soit achevée.

(1) Thèse doctorat, Paris (1913), 50.

(2) *Berichte* (1908), 41, 1475.

L'hydrogénation du diméthyl-2-6 nonène-6 sur le nickel m'a au contraire rapidement conduit au résultat.

Je l'ai réalisée à 210°.

Le diméthyl-2-6 nonane se présente comme un liquide mobile, incolore, faiblement odorant.

*Analyse.* — Matière : 0,1121;  $\text{CO}^2 = 0,3462$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1540$ .

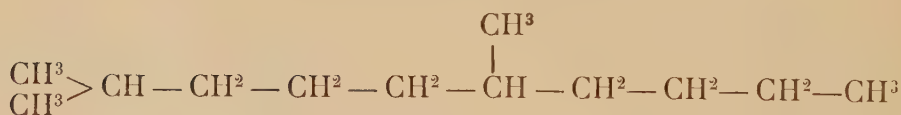
|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{24}$ |
|---------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . . | 84,30  | 84,61                                     |
| H % . . . . . | 15,28  | 15,39                                     |

J'ai déterminé :

$$n_D^{41} = 1,42141 \quad ; \quad d_{41} = 0,7506$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & 52,75 \\ \text{Calculé} & . & 52,735 \end{cases}$$

### Diméthyl-2-6 Décane



Le diméthyl décadiène hydrogéné sur le nickel à 200-205° conduit à cet hydrocarbure.

Il bout à 193-196° sous 752 mm.

Très mobile, incolore, à peine odorant.

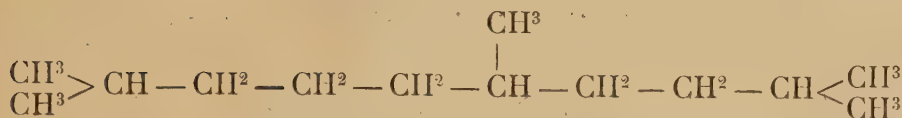
*Analyse.* — Matière : 0,1230;  $\text{CO}^2 = 0,3824$ ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1678$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{26}$ |
|---------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . . | 84,79  | 84,70                                     |
| H % . . . . . | 15,16  | 15,30                                     |

Il est caractérisé physiquement par les constantes suivantes :

$$d_{10^5} = 0,7642 \quad ; \quad n_D^{10^5} = 1,42821$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \begin{cases} \text{Trouvé.} & . & 57,26 \\ \text{Calculé} & . & 57,338 \end{cases}$$

**Triméthyl-2-6-9 Décane**

L'alcool isoamylé, déshydraté, puis hydrogéné sur le nickel, fournit cet hydrocarbure saturé.

Rectifié deux fois sur le sodium, c'est un liquide mobile, presque inodore, qui bout à 206-208° sous 745 mm.

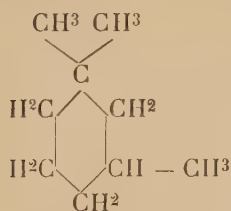
*Analyse.* — Matière : 0,1426 ;  $\text{CO}^2 = 0,4441$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,1936$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{28}$ |
|---------------|--------|-------------------------------------------|
| C % . . . . . | 84,92  | 84,78                                     |
| H % . . . . . | 15,08  | 15,22                                     |

Ses constantes physiques ont pour valeur :

$$d_{11} = 0,7756 \quad n_D^{11} = 1,43362$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & 61,74 \\ \text{Calculé.} & 61,941 \end{array} \right.$$

**II. HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DE  $\gamma$ -CYCLOGÉRANIOLÈNES****Dihydrocyclogéraniolène**

L'hydrogénation du cyclogéraniolène sur de la ponce nickelée vers 185-190° m'a conduit à cet hydrocarbure.

Le rendement est sensiblement théorique.

Le liquide obtenu, rectifié sur le sodium, passe entièrement à 133-134° sous 741 mm. ; il est incolore, très mobile et d'odeur plus faible que le corps non saturé correspondant.

*Analyse.* — Matière : 0,1631 ;  $\text{CO}^2 = 0,5115$  ;  $\text{H}^2\text{O} = 0,2110$ .

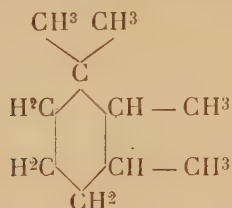
|               | Trouvé | Calculé pour $C^9H^{18}$ |
|---------------|--------|--------------------------|
| C % . . . . . | 85,59  | 85,71                    |
| H % . . . . . | 14,38  | 14,29                    |

J'ai déterminé en outre :

$$d_{11} = 0,7805 \quad n_D^{10.5} = 1,42840$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . \quad 41,56 \\ \text{Calculé.} & . \quad 41,427 \end{array} \right.$$

### Méthyldihydrocyclogéraniolène



Je l'ai atteint de deux façons différentes :

1° Par hydrogénation sur le platine du dérivé cyclé éthylique en solution dans l'éther, mais la réduction nécessite un noir très actif et ne se termine que péniblement.

2° Par hydrogénation sur de la ponce nickelée à une température de 200°, du méthène cyclohexane correspondant ; la réduction se fait alors aisément.

Le liquide recueilli bout constamment à 159-162° sous 744 mm.

Il est incolore, très fluide et faiblement odorant. J'ai vérifié comme d'habitude sa complète saturation.

*Analyse.* — Matière : 0,1530 ;  $CO_2 = 0,4802$  ;  $H_2O = 0,1954$ .

|               | Trouvé | Calculé pour $C^{10}H^{20}$ |
|---------------|--------|-----------------------------|
| C % . . . . . | 85,60  | 85,72                       |
| H % . . . . . | 14,19  | 14,28                       |

$$d_{11} = 0,7886 \quad n_D^{11} = 1,43472$$

$$\text{Réfraction moléculaire : } \left\{ \begin{array}{ll} \text{Trouvé.} & . \quad 46,29 \\ \text{Calculé.} & . \quad 46,03 \end{array} \right.$$

## CONCLUSIONS

---

En résumé :

I. — Nous avons établi l'existence de l' $\alpha$ -méthylhepténone ; on la rencontre dans l'essence de lémongrass, ou plus abondamment dans la méthylhepténone, sous-produit de la préparation de la pseudo-ionone. Cette forme  $\alpha$  s'isomérise presque complètement en  $\beta$  par ébullition avec des solutions alcalines ( $\text{CO}^3\text{K}^2$  à 10 0/0), de telle sorte que le produit de l'hydrolyse du citral est constitué à peu près uniquement par l'isomère  $\beta$ . Les agents acides sembleraient conduire au même résultat.

Il résulte de là que les alcools terpéniques naturels qui, par dégradation, fournissent de la méthylhepténone, peuvent contenir les deux formes  $\alpha$  et  $\beta$  en proportions variables. Ainsi, le géraniol pur de Java nous a donné à l'ozonisation du formol, mais seulement une trace. De même, l'essence de roses naturelle serait, en réalité, constituée par un mélange de citronellol et de rhodinol.

II. — En vue d'améliorer les rendements dans la préparation de la méthylhepténone par la méthode Verley, j'ai étudié l'influence de la concentration et de l'agitation, et j'ai montré combien ce dernier facteur favorisait l'hydrolyse.

III. — L'action des organo-magnésiens sur la méthylhepténone naturelle m'a conduit à toute une série d'alcools tertiaires éthyléniques, dont plusieurs étaient encore inconnus.

J'ai caractérisé la plupart de ces carbinols par leur éther acétique, mais, pour certains, leur facilité de déshydratation constitue un obstacle sérieux à l'éthérification. J'ai alors essayé diverses méthodes d'éthérification qui ne m'ont pas davantage conduit au résultat.

IV. — J'ai trouvé dans l'étude de ces carbinols une réaction de coupure, qui ne semble pas avoir été rencontrée jusqu'à présent d'une façon systématique pour les alcools à fonction simple. J'ai montré qu'à partir du propylméthylhepténol, même en distillant dans le vide, ils se dédoublent plus ou moins à la manière des aldols, en régénérant la méthylhepténone. Ce dédoublement que nous avons appelé « *dédoubllement cétonique* », est surtout important dans le cas de l'alcool isopropylé, pour lequel il atteint 75 % sans déshydratation. Dans le cas du dérivé benzylé, à la pression ordinaire, on isole le toluène et la méthylhepténone. Seul, l'alcool phénylé se déshydrate sans coupure. Ce dédoublement croît avec le degré de substitution de l'atome de carbone voisin du groupement fonctionnel et avec le poids du radical introduit dans la molécule de méthylhepténone.

Cette réaction, qu'il est également possible de catalyser, pourrait probablement permettre l'obtention de cétones en  $\text{CO} - \text{CH}^3$  avec un bon rendement par catalyse.

Dans l'hydrogénation de ces alcools au noir de platine, j'ai retrouvé ce même dédoublement, tandis que la réduction au moyen du nickel dans le vide ne le provoque pas.

V. — J'ai converti les alcools décrits en carbures diéthyléniques, et, pour arriver à ces hydrocarbures, j'ai déshydraté ces carbinols par les voies les plus variées. En dehors de l'acide métaphosphorique que j'ai employé dans tous les cas comme agent de déshydratation et qui m'a donné les meilleurs résultats, j'ai aussi essayé le bisulfate de potasse; dans d'autres cas, j'ai formé le bromure de l'alcool que j'ai débromhydraté ensuite par la pyridine. Pour certains, la déshydratation a pu être réalisée sous l'influence d'un acide. J'ai même constaté quelques cas de déshydratations spontanées.

Ces diènes se présentent tous comme des liquides incolores, mobiles, d'odeur fruitée agréable. Leurs constantes physiques concordent avec la théorie.

La position de la double liaison a été déterminée par l'ozone. J'ai montré que généralement l'hydroxyle part avec l'atome d'hydrogène soudé au radical introduit dans la méthylhepténone. Mais il n'en est pas de même dans la série aromatique où l'oxhydrile s'élimine aux dépens de l'hydrogène du  $\text{CH}^3$ .

VI. — J'ai trouvé un nouvel agent de cyclisation, l'acide oxalique anhydre, auquel on n'avait attribué jusqu'à présent qu'une aptitude à la déshydratation simple. Nos alcools donnent ainsi par chauffage, avec l'acide oxalique anhydre, des hydrocarbures cycliques (sauf l'alcool phényle qui donne seulement le diène). Quelques expériences m'ont permis d'élucider le mécanisme de la réaction.

J'ai montré que le cyclogéranolène, auquel Tiemann avait attribué la forme d'un méthyl cyclohexène, doit être considéré, en réalité, comme un méthène cyclohexane : l'exaltation de la réfraction moléculaire, ainsi que la présence abondante de formol à l'ozonisation prouvent cette dernière constitution. Il est vraisemblable que Tiemann, sous l'action des oxydants énergiques qu'il a employés, a fait rentrer la double liaison à l'intérieur du cycle, propriété connue, par les travaux de Wallach, de ces doubles liaisons nucléaires. Ainsi, j'ai montré l'inexactitude de cette formule établie par ce savant et admise depuis vingt ans.

J'ai appelé  $\gamma$ -cyclogéranolènes ceux qui possèdent une double liaison nucléaire et que j'ai découverts.

Pour le  $\gamma$ -cyclogéranolène obtenu à partir du méthyl méthylhepténol, j'ai trouvé une exaltation de la réfraction moléculaire de 0,45. Le méthyl-3 méthène-1 cyclohexane de Wallach, dont la constitution est très voisine, accuse une exaltation de 0,55. L'introduction d'un autre substituant en 2, diminue cette anomalie qui croît ensuite régulièrement avec la longueur de ce nouveau radical. Pour le phényle  $\gamma$ -cyclogéranolène, l'exaltation de 0,46 serait due seulement à la double liaison nucléaire.

VII. — A partir des alcools éthyléniques précédents, j'ai préparé par hydrogénation de nouveaux alcools tertiaires saturés.

J'ai introduit l'emploi du vide dans l'hydrogénation catalytique; j'ai mis en évidence les avantages de cette modification que je me propose d'utiliser pour l'hydrogénation de molécules délicates, qui se détruisent ou se polymérisent par la méthode Sabatier et Senderens ordinaire.

Comparativement, j'ai opéré avec le noir de platine. J'ai montré dans ce cas un dédoublement cétonique, et, à côté de l'alcool saturé, on peut isoler de la méthylhepténone ou du méthylheptanol suivant l'activité du catalyseur; la formation concomitante d'hydrocarbure gazeux rend parfois l'hydrogénation très pénible.

VIII. — La déshydratation sur l'acide métaphosphorique de ces méthylheptanols substitués m'a fourni plusieurs hydrocarbures monoéthyléniques, dont la plupart n'avaient pas été décrits jusqu'ici.

IX. — L'hydrogénation des diènes, soit sur le nickel, soit en présence de noir de platine, m'a conduit à des hydrocarbures, dont j'ai mis en évidence le caractère saturé. Ce sont des liquides incolores, très fluides, faiblement odorants.

Enfin, j'ai prouvé l'existence de la double liaison dans nos composés cycliques en préparant des cyclohexanes correspondants.

Dans tous les cas, la saturation des doubles liaisons a provoqué une diminution notable de l'odeur.

---

## APPENDICE

---

Il m'a paru commode d'indiquer dans des tableaux les constantes que j'ai déterminées pour les corps préparés, afin de les identifier ou de les caractériser.

Pour une même série de ces composés, on remarque ainsi une gradation régulière dans les propriétés physiques, au fur et à mesure qu'augmente la condensation en carbone.

Dans le cas des alcools, le point d'ébullition des dérivés iso se rapproche sensiblement de celui de l'homologue inférieur, fait que l'on retrouve fréquemment dans d'autres séries.

Ayant mesuré un grand nombre de densités et d'indices, j'ai calculé d'une façon systématique la réfraction moléculaire, et si l'on excepte les dérivés cyclés, la concordance entre les valeurs calculées et trouvées est, en général, excellente comme le montre l'un des tableaux. J'ai donné, en outre, les valeurs des réfractions spécifiques,  $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$  et  $\frac{Rm}{M}$ , qui peuvent parfois être plus expressives.

Pour les composés cycliques, j'ai mis en regard l'exaltation qui correspond à chacun d'eux, et cela met nettement en évidence la croissance régulière de cette anomalie de réfraction avec la longueur du radical soudé au cycle.

---

| MÉTHYLHEPTÉNONE<br>NATURELLE<br>sur bromures : | ALCOOLS ÉTHYLÉNIQUES                                                               |                            |                                         | ALCOOLS SATURÉS                                             |                            |                                         |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|
|                                                | P <sup>15</sup> d'ébullition                                                       | Densités                   | Indices                                 | P <sup>15</sup> d'ébullition                                | Densités                   | Indices                                 |
| Méthyl Mg. . . . .                             | Eb <sub>13</sub> = 77-78°<br>Eb <sub>740</sub> = 173-175°                          | d <sub>1005</sub> = 0,8564 | n <sub>D</sub> <sup>40</sup> = 1,45197  | Eb <sub>760</sub> = 170-172°                                | d <sub>1005</sub> = 0,8162 | n <sub>D</sub> <sup>405</sup> = 1,42831 |
| Ethyl Mg. . . . .                              | Eb <sub>13</sub> = 92,5-93°<br>Eb <sub>736</sub> = 197°                            | d <sub>17</sub> = 0,8572   | n <sub>D</sub> <sup>15</sup> = 1,45658  | Eb <sub>10</sub> = 84-85°                                   | d <sub>11</sub> = 0,8374   | n <sub>D</sub> <sup>44</sup> = 1,43773  |
| Propyl Mg. . . . .                             | Eb <sub>13</sub> = 102-103°                                                        | d <sub>11</sub> = 0,8592   | n <sub>D</sub> <sup>41</sup> = 1,45727  | Eb <sub>16</sub> = 105-106°<br>Eb <sub>741</sub> = 206-208° | d <sub>11</sub> = 0,8458   | n <sub>D</sub> <sup>41</sup> = 1,44917  |
| Isopropyl Mg. . . . .                          | Eb <sub>12</sub> = 97-98°                                                          | d <sub>10</sub> = 0,8717   | n <sub>D</sub> <sup>40</sup> = 1,46295  |                                                             |                            |                                         |
| Butyl Mg. . . . .                              | Eb <sub>5</sub> = 95-96°<br>Eb <sub>12</sub> = 119°<br>Eb <sub>13</sub> = 120-121° | d <sub>1005</sub> = 0,8603 | n <sub>D</sub> <sup>40</sup> = 1,45997  | Eb <sub>14</sub> = 115°                                     | d <sub>11</sub> = 0,8526   | n <sub>D</sub> <sup>42</sup> = 1,45537  |
| Isoamyl Mg. . . . .                            | Eb <sub>14</sub> = 123-124°                                                        | d <sub>11</sub> = 0,8566   | n <sub>D</sub> <sup>405</sup> = 1,45657 | Eb <sub>20</sub> = 131-132°                                 | d <sub>11</sub> = 0,8444   | n <sub>D</sub> <sup>41</sup> = 1,45007  |
| Phényl Mg. . . . .                             | Eb <sub>19</sub> = 155-156°<br>Eb <sub>14</sub> = 144-145°                         | d <sub>10</sub> = 0,9679   | n <sub>D</sub> <sup>125</sup> = 1,52316 |                                                             |                            |                                         |
| Benzyl Mg. . . . .                             | Eb <sub>7</sub> = 146-147°<br>Eb <sub>18</sub> = 153-154°                          | d <sub>1005</sub> = 0,9654 | n <sub>D</sub> <sup>40</sup> = 1,52632  | Eb <sub>12</sub> = 155-156°                                 | d <sub>12</sub> = 0,9420   | n <sub>D</sub> <sup>42</sup> = 1,50389  |

| HYDROCARBURES<br>dérivés du : | DIÉTHYLÉNIQUES<br>(Double liaisons en 2-6)                  |                          |                                          | MONOÉTHYLÉNIQUES<br>(Double liaison en 6) |                            |                                          | SATURÉS                      |                            |                                          |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------------------|
|                               | P <sup>15</sup> ébullition                                  | Densités                 | Indices                                  | P <sup>15</sup> ébullition                | Densités                   | Indices                                  | P <sup>15</sup> ébullition   | Densités                   | Indices                                  |
| Méthyl<br>méthylhepténol      | Eb <sub>745</sub> = 140-143°                                | d <sub>11</sub> = 0,7750 | n <sub>D</sub> <sup>44</sup> = 1,44707   | Eb <sub>738</sub> = 135-136°              | d <sub>12</sub> = 0,7437   | n <sub>D</sub> <sup>42</sup> = 1,42591   | Eb <sub>740</sub> = 133-134° | d <sub>11</sub> = 0,7209   | n <sub>D</sub> <sup>40,5</sup> = 1,40672 |
| Éthyl<br>méthylhepténol       | Eb <sub>737</sub> = 165-166°                                | d <sub>12</sub> = 0,7918 | n <sub>D</sub> <sup>45</sup> = 1,45245   | Eb <sub>738</sub> = 160-161°              | d <sub>12</sub> = 0,7655   | n <sub>D</sub> <sup>42</sup> = 1,43181   | Eb <sub>739</sub> = 158-159° | d <sub>11</sub> = 0,7410   | n <sub>D</sub> <sup>44</sup> = 1,41611   |
| Propyl<br>méthylhepténol      | Eb <sub>746</sub> = 181-183°                                | d <sub>10</sub> = 0,8007 | n <sub>D</sub> <sup>40</sup> = 1,45847   | Eb <sub>740</sub> = 179-181°              | d <sub>12</sub> = 0,7881   | n <sub>D</sub> <sup>42</sup> = 1,44977   | Eb <sub>743</sub> = 173-176° | d <sub>11</sub> = 0,7506   | n <sub>D</sub> <sup>41</sup> = 1,42141   |
| Isopropyl<br>méthylhepténol   | Eb <sub>758</sub> = 182-183°                                | d <sub>11</sub> = 0,8100 | n <sub>D</sub> <sup>4</sup> = 1,46085    |                                           |                            |                                          | Eb <sub>752</sub> = 173-175° | d <sub>10,5</sub> = 0,7637 | n <sub>D</sub> <sup>40,5</sup> = 1,42701 |
| Butyl<br>méthylhepténol       | (Eb <sub>10</sub> = 82-84°<br>Eb <sub>747</sub> = 201-202°) | d <sub>10</sub> = 0,8034 | n <sub>D</sub> <sup>40,5</sup> = 1,45937 | Eb <sub>750</sub> = 198-199°              | d <sub>12</sub> = 0,8020   | n <sub>D</sub> <sup>42</sup> = 1,45308   | Eb <sub>752</sub> = 193-196° | d <sub>10,5</sub> = 0,7642 | n <sub>D</sub> <sup>41</sup> = 1,42821   |
| Isoamyl<br>méthylhepténol     | Eb <sub>742</sub> = 214°                                    | d <sub>11</sub> = 0,8037 | n <sub>D</sub> <sup>44</sup> = 1,45967   | Eb <sub>748</sub> = 209-210°              | d <sub>10,5</sub> = 0,8027 | n <sub>D</sub> <sup>40,5</sup> = 1,45287 | Eb <sub>746</sub> = 206-208° | d <sub>11</sub> = 0,7756   | n <sub>D</sub> <sup>44</sup> = 1,43362   |
| Phényl<br>méthylhepténol      | Eb <sub>18</sub> = 138-139°                                 | d <sub>10</sub> = 0,9296 | n <sub>D</sub> <sup>43</sup> = 1,54133   |                                           |                            |                                          |                              |                            |                                          |
| Benzyl<br>méthylhepténol      | (Eb <sub>4</sub> = 100-104°<br>Eb <sub>12</sub> = 136-138°) | d <sub>11</sub> = 0,9289 | n <sub>D</sub> <sup>44</sup> = 1,53245   | Eb <sub>11</sub> = 131-133°               | d <sub>10,5</sub> = 0,8988 | n <sub>D</sub> <sup>40,5</sup> = 1,51630 |                              |                            |                                          |

## Composés cycliques.

| CYCLISATION DU :                        | CONSTANTES PHYSIQUES         |                          |                                          | RÉFRACTION MOLÉCULAIRE |        |            |
|-----------------------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------------------------|------------------------|--------|------------|
|                                         | Pis d'ébullition             | Densités                 | Indices                                  | Calculé                | Trouvé | Exaltation |
| Diméthyl-2-6 Hepténol-2-6. . . . .      | Eb <sub>739</sub> = 138-140° | d <sub>40</sub> = 0,8013 | n <sub>D</sub> <sup>10</sup> = 1,44837   | 41,022                 | 41,47  | 0,45       |
| Diméthyl-2-6 Octénol-2-6. . . . .       | Eb <sub>738</sub> = 164°     | d <sub>44</sub> = 0,8320 | n <sub>D</sub> <sup>11</sup> = 1,46414   | 45,635                 | 45,80  | 0,17       |
| Triméthyl-2-6 7 Octénol-2-6. . . . .    | Eb <sub>756</sub> = 181-183° | d <sub>40</sub> = 0,8546 | n <sub>D</sub> <sup>12</sup> = 1,46275   | 50,238                 | 50,75  | 0,51       |
| Diméthyl-2-6 Nonénol-2-6. . . . .       | Eb <sub>745</sub> = 182-184° | d <sub>40</sub> = 0,8160 | n <sub>D</sub> <sup>13</sup> = 1,46235   | 50,238                 | 51,24  | 1,01       |
| Diméthyl-2-6 Décénol-2-6. . . . .       | Eb <sub>741</sub> = 200-202° | d <sub>40</sub> = 0,8126 | n <sub>D</sub> <sup>1025</sup> = 1,46176 | 54,841                 | 56,14  | 1,30       |
| Triméthyl-2-6-9 Décénol-2-6. . . . .    | Eb <sub>712</sub> = 212-213° | d <sub>44</sub> = 0,8112 | n <sub>D</sub> <sup>11</sup> = 1,46086   | 59,444                 | 60,71  | 1,27       |
| Méthyl-2 Benzyl-6 Hepténol-2-6. . . . . | Eb <sub>5</sub> = 105-107°   | d <sub>41</sub> = 0,9403 | n <sub>D</sub> <sup>14</sup> = 1,53117   | 65,363                 | 65,82  | 0,46       |

| CORPS PRÉPARÉS:                              | $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ | Rm     | $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{I}{d}$ | $\frac{Rm}{M}$ |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------|--------|---------------------------------------------|----------------|
| Méthylhepténone naturelle. . . . .           | 38,47                                       | 38,716 | 0,3053                                      | 0,3073         |
| Méthyl méthylhepténol . . . . .              | 44,73                                       | 44,655 | 0,3150                                      | 0,3145         |
| Acétate du méthyl méthylhepténol . . . . .   | 55,17                                       | 54,812 | 0,2997                                      | 0,2979         |
| Ethyl méthylhepténol . . . . .               | 49,53                                       | 49,258 | 0,3175                                      | 0,3158         |
| Acétate de l'éthyl méthylhepténol . . . . .  | 59,73                                       | 59,415 | 0,3017                                      | 0,3001         |
| Propyl méthylhepténol . . . . .              | 53,92                                       | 53,861 | 0,3171                                      | 0,3168         |
| Acétate du propyl méthylhepténol . . . . .   | 61,59                                       | 64,015 | 0,3047                                      | 0,3019         |
| Isopropyl méthylhepténol . . . . .           | 53,72                                       | 53,861 | 0,3160                                      | 0,3168         |
| Butyl méthylhepténol . . . . .               | 58,1                                        | 58,464 | 0,3156                                      | 0,3177         |
| Acétate du butyl méthylhepténol . . . . .    | 68,45                                       | 68,621 | 0,3029                                      | 0,3036         |
| Isoamyl méthylhepténol . . . . .             | 62,91                                       | 63,067 | 0,3177                                      | 0,3185         |
| Phényl méthylhepténol . . . . .              | 64,40                                       | 64,383 | 0,3157                                      | 0,3156         |
| Benzyl méthylhepténol . . . . .              | 69,34                                       | 69,986 | 0,3181                                      | 0,3164         |
| $\gamma$ -Cyclogéraniolène. . . . .          | 41,47                                       | 41,022 | 0,3344                                      | 0,3308         |
| $\gamma$ -Méthylcyclogéraniolène. . . . .    | 45,80                                       | 45,635 | 0,3317                                      | 0,3307         |
| $\gamma$ -Ethylcyclogéraniolène . . . . .    | 51,24                                       | 50,238 | 0,3371                                      | 0,3355         |
| $\gamma$ -Diméthylcyclogéraniolène. . . . .  | 50,75                                       | 50,238 | 0,3339                                      | 0,3305         |
| $\gamma$ -Propylcyclogéraniolène. . . . .    | 56,14                                       | 54,814 | 0,3382                                      | 0,3302         |
| $\gamma$ -Isobutylcyclogéraniolène . . . . . | 60,71                                       | 59,444 | 0,3377                                      | 0,3303         |
| $\gamma$ -Phénylcyclogéraniolène. . . . .    | 65,82                                       | 65,363 | 0,3291                                      | 0,3268         |
| Dihydrocyclogéraniolène . . . . .            | 41,56                                       | 41,427 | 0,3298                                      | 0,3288         |
| Dihydrométhylcyclogéraniolène . . . . .      | 46,29                                       | 46,03  | 0,3307                                      | 0,3287         |
| Diméthyl-2-6 Heptadiène-2-6 . . . . .        | 42,75                                       | 42,739 | 0,3448                                      | 0,3417         |
| Diméthyl-2-6 Octadiène-2-6 . . . . .         | 47,06                                       | 47,342 | 0,3110                                      | 0,3430         |
| Diméthyl-2-6 Nonadiène-2-6. . . . .          | 51,82                                       | 51,945 | 0,3408                                      | 0,3418         |
| Triméthyl-2-6-7 Octadiène-2-6 . . . . .      | 51,50                                       | 51,945 | 0,3388                                      | 0,3418         |
| Diméthyl-2-6 Décadiène-2-6. . . . .          | 56,53                                       | 56,548 | 0,3405                                      | 0,3406         |
| Triméthyl-2-6-9 Décadiène-2-6. . . . .       | 61,30                                       | 61,151 | 0,3406                                      | 0,3397         |
| Phényl-6 Méthyl-2 Heptadiène-2-6 . . . . .   | 63,11                                       | 62,467 | 0,3393                                      | 0,3358         |
| Benzyl-6 Méthyl-2 Heptadiène-2-6 . . . . .   | 66,77                                       | 67,070 | 0,3338                                      | 0,3354         |
| 2-6-Diméthyl Heptanol-6 . . . . .            | 45,41                                       | 45,050 | 0,3154                                      | 0,3128         |
| 2-6-Diméthyl Octanol-6 . . . . .             | 49,51                                       | 49,653 | 0,3133                                      | 0,3142         |
| 2-6-Diméthyl Nonanol-6 . . . . .             | 54,56                                       | 54,256 | 0,3172                                      | 0,3154         |
| 2-6-Diméthyl Décanol-6 . . . . .             | 59,23                                       | 58,859 | 0,3184                                      | 0,3165         |
| 2-6-9-Triméthyl Décanol-6. . . . .           | 63,65                                       | 63,462 | 0,3183                                      | 0,3173         |
| Méthyl-2 Benzyl-6 Heptanol-6 . . . . .       | 69,11                                       | 69,381 | 0,3141                                      | 0,3154         |
| Acétate du Diméthyl-2-6 Octanol-6. . . . .   | 59,97                                       | 59,810 | 0,2998                                      | 0,2991         |
| Méthyl-2 Heptanol-6. . . . .                 | 40,41                                       | 40,447 | 0,3108                                      | 0,3111         |
| Diméthyl-2-6 Heptène-6 . . . . .             | 43,39                                       | 43,131 | 0,3444                                      | 0,3423         |
| Diméthyl-2-6 Octène-6. . . . .               | 47,42                                       | 47,737 | 0,3387                                      | 0,3409         |
| Diméthyl-2-6 Octène-2. . . . .               | 47,40                                       | 47,737 | 0,3383                                      | 0,3409         |
| Diméthyl-2-6 Nonène-6 . . . . .              | 52,48                                       | 52,340 | 0,3408                                      | 0,3400         |
| Diméthyl-2-6 Décène-6 . . . . .              | 56,63                                       | 56,943 | 0,3371                                      | 0,3390         |
| Triméthyl-2-6-9 Décène-6 . . . . .           | 61,27                                       | 61,546 | 0,3366                                      | 0,3382         |
| Benzyl-6 Méthyl-2 Heptène-6 . . . . .        | 67,89                                       | 67,465 | 0,3362                                      | 0,3340         |
| 2-6-Diméthylheptane . . . . .                | 43,68                                       | 43,529 | 0,3412                                      | 0,3401         |
| 2-6-Diméthyloctane . . . . .                 | 48,10                                       | 48,132 | 0,3395                                      | 0,3390         |
| 2-6-Diméthylnonane . . . . .                 | 52,75                                       | 52,735 | 0,3381                                      | 0,3380         |
| 2-6-7-Triméthyloctane . . . . .              | 52,45                                       | 52,735 | 0,3362                                      | 0,3380         |
| 2-6-Diméthyldécane . . . . .                 | 57,26                                       | 57,338 | 0,3368                                      | 0,3373         |
| 2-6-9-Triméthyldécane . . . . .              | 61,74                                       | 61,941 | 0,3355                                      | 0,3366         |



## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| INTRODUCTION . . . . .                                                                                                | I   |
| PREMIÈRE PARTIE. — Obtention de la matière première . . .                                                             | 6   |
| DEUXIÈME PARTIE. — CHAPITRE PREMIER. — Synthèse d'une<br>nouvelle série d'alcools tertiaires éthyléniques . . . . .   | 9   |
| CHAPITRE II. — Sur une réaction de coupure . . . . .                                                                  | 25  |
| TROISIÈME PARTIE. — Hydrocarbures diéthyléniques . . . .                                                              | 31  |
| QUATRIÈME PARTIE. — Composés cycliques.                                                                               |     |
| CHAPITRE PREMIER. — Généralités . . . . .                                                                             | 41  |
| CHAPITRE II. — Cyclogéraniolènes . . . . .                                                                            | 48  |
| CINQUIÈME PARTIE. — Hydrogénation catalytique des alcools.                                                            |     |
| CHAPITRE PREMIER. — 1 <sup>o</sup> Méthode de Sabatier et Senderens<br>modifiée. Hydrogénation dans le vide . . . . . | 57  |
| 2 <sup>o</sup> Méthode au noir de platine . . . . .                                                                   | 61  |
| CHAPITRE II. — Alcools tertiaires saturés . . . . .                                                                   | 66  |
| SIXIÈME PARTIE. — Hydrocarbures monoéthyléniques . . . .                                                              | 77  |
| SEPTIÈME PARTIE. — Détermination des constitutions. Oxy-<br>dations par l'ozone.                                      |     |
| CHAPITRE PREMIER. — Généralités . . . . .                                                                             | 83  |
| CHAPITRE II. — Ozonides . . . . .                                                                                     | 87  |
| Existence de l' $\alpha$ -méthylhepténone . . . . .                                                                   | 88  |
| HUITIÈME PARTIE. — Sur quelques hydrocarbures saturés<br>aliphatiques et cycliques.                                   |     |
| I. Hydrogénation catalytique des diènes . . . . .                                                                     | 100 |
| II. Hydrogénation catalytique de $\gamma$ -cyclogéraniolènes . . . .                                                  | 107 |
| RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS . . . . .                                                                                       | 109 |
| APPENDICE . . . . .                                                                                                   | 113 |



## SECONDE THÈSE

---

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

**Réfraction. — Dispersion.**

**Anomalies de réfraction moléculaire.**

*Lu et accepté :*

*Les Membres du Jury :*

V. GRIGNARD.  
R. LOCQUIN.  
P. JOB.

*Vu et approuvé :*

Lyon, le 10 juin 1922.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE LYON,

C. DEPÉRET.

*Vu et permis d'imprimer :*

Lyon, le 12 juin 1922.

LE RECTEUR,  
PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ,  
P. JOUBIN





